666.4
R82u

Untersuchungen über Beziehungen zwischen Schwerschmelzbarkeit und Plastizität der Tone

Rubinstein

Untersuchungen

über Beziehungen zwischen

Schwerschmelzbarkeit und Plastizität der Tone

unter besonderer Berücksichtigung ihres Gehalts an

Aluminiumoxyd und Aluminiumhydroxyd

von

H. RUBINSTEIN
Ingenieur

Druck von Neubert & Mehner, Marienberg.

666.4
R82u
Ceramics
12 Jl'21 Rem
Ceramics 28 D 20 Harrassowitz M. 19.25

Vorwort.

Diese Abhandlung ist im Jahre 1906 am Friedrichs-Polytechnikum in Cöthen entstanden. In der Annahme, daß sie das Interesse meiner Fachgenossen finden könnte, habe ich mich entschlossen, sie der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Möge das Werkchen recht viele geneigte Leser finden und einen bescheidenen Beitrag zur Bereicherung unserer keramischen Literatur bilden.

Der Verfasser.

Marienberg i. Sa., im Mai 1919.

p44083

Inhaltsverzeichnis.

A. Allgemeiner Teil.

Kapitel I

Seite

Beziehungen zwischen der Feuerfestigkeit und der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Tone 5

Kapitel II

Beziehungen zwischen der Plastizität und der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Tone 26

Kapitel III

Methoden und Vorrichtungen zur Bestimmung des Plastizitätsgrades eines Tones 43

B. Analytischer und Experimenteller Teil

Kapitel IV

Chemische Untersuchung des Rohmaterials 48
Exakte Analyse 48
Rationelle Analyse 53
Physikalische und pyrometrische Untersuchung des Versuchstones . 58

Kapitel V

Mischungen mit aufsteigendem Tonerde-Gehalt 61

Kapitel VI

Mischungen mit aufsteigendem Tonerdehydrat-Gehalt 66

A. Allgemeiner Teil.

KAPITEL I.

Beziehungen zwischen der Feuerfestigkeit und der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Tone.

Bevor man an eine Untersuchung über Beziehungen zwischen Schwerschmelzbarkeit und Plastizität der Tone herangeht, ist es nötig, sich erst Klarheit über diese Begriffe zu verschaffen, was durchaus nicht so einfach ist, als es vor der Hand scheinen mag.

Im allgemeinen versteht man nach Bischof unter feuerfesten Produkten „solche natürlich vorkommende oder künstlich hergestellte Steine, welche, höheren Temperaturen ausgesetzt, nicht schmelzen, d. h. bei der höchstmöglichen Erhitzung ihre Form nicht verlieren oder gar aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen".

Wollte man aber bei der Definition des Begriffs „feuerfest" für die Produkte, die dabei in Frage kommen, den Ausdruck „höchstmögliche Erhitzung" gelten lassen, so würde dadurch eine ziemlich unklare und sehr dehnbare Vorstellung von dem geschaffen worden sein, wovon wir gern eine deutliche Auffassung erzielen möchten. Denn gilt auch heute alles das, was vor 20 Jahren als hochfeuerfest gegolten, lange nicht mehr als solches, und werden möglicherweise nach Jahren die Grenzen der Feuerfestigkeit sich ebenso verschoben haben, so wollen wir doch die Bedingungen in Betracht ziehen, unter welchen heute die Industrie feuerfester Produkte arbeitet, indem sie sich den in den Betrieben, wo feuerfeste Produkte verwendet werden, erzielten Temperaturen anpaßt.

Die Feuerungstechnik hat in den letzten Dezennien große Umwandlungen durchgemacht. Temperaturen, die vor etwa 20 Jahren als unerreichbar galten, sind heute eine gewöhnliche Erscheinung, und die Steine, die diesen Betrieben vor Jahren dienten und an der höchsten Grenze der Schwerschmelzbarkeit standen, sind heute auf die unterste gesunken und erfüllen ihren Zweck nicht mehr. Welche sind nun im allgemeinen die hohen und höchsten Temparaturen, die für die Praxis, sowie auch für den Versuch im Kleinen in Betracht kommen?

Nach List ist bei Gasfeuerung ca. 2000 ° C die höchste hervorzubringende Temperatur mittelst industriell verwendeter Brennstoffe, welche hauptsächlich CO_2 als Verbrennungsprodukt liefern. Nach Deville und Bunsen ist die höchste, allerdings künstlich zu erzeugende, Temperatur (durch Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff) ca. 3000 ° C. Jedenfalls wird es sich bei Verwendung feuerfester Steine um diese Temperaturen als Maximalwert handeln und nur in den seltensten Fällen werden an diese so hohe Anforderungen in Bezug auf Schwerschmelzbarkeit gestellt werden.

Bei den industriellen Anlagen, die wir zu berücksichtigen haben, handelt es sich gewöhnlich um Temperaturen, die weit unter der oben genannten Höhe liegen, wie sie aus den nachstehenden, von Bredig aufgestellten Daten ersichtlich sind.

Bessemerprozeß	1640 ° C
Glasofen v. Siemens . . .	1400 ° „
Hochofen am Gebläse . .	1930 ° „
Porzellanofen	1370 ° „ [1])
Puddelofen	1340 ° „
Siemens-Martin-Regenerator	1580 ° „
Ziegelofen	1110 ° „

Diese Temperaturen, die natürlich bedeutenden Schwankungen unterworfen sind, denen aber bei Beurteilung der Ansprüche an feuerfeste Produkte hauptsächlichste Bedeutung zukommt, werden von verschiedenen künstlichen Verfahren übertroffen, die nur für das Laboratorium von Bedeutung sind. Die höchsten Temperaturen, die bisher erzielt worden sind, sind diejenigen des elektrischen Lichtbogens, welche Le Chatelier am negativen Pol zu 3000 ° und am positiven zu 4100 ° C annimmt. Le Chatelier bewies uns auch, daß der Lichtbogen in einigen Minuten Tonerde und Kieselsäure schmilzt und verdampft und somit die Feuerbeständigkeit unserer beiden Rohstoffe, die uns bisher als die höchstfeuerbeständigen galten, illusorisch macht. Wir sehen, daß wir bei der Feststellung der Definition „feuerfest" keine absolut genaue thermodynamische Grenze haben und wir zu der konventionellen Auffassung vom Begriff „feuerfest" greifen, die sich in der Praxis eingebürgert hat. Es ist dabei zu bemerken, daß man nicht die beiden Begriffe „Schwerschmelzbarkeit" und „Feuerbeständigkeit" mit einander verwechseln darf. Wir werden bei den späteren Ausführungen sehen, daß die Schwerschmelzbarkeit nur eine unter den vielen Bedingungen ist, die ein feuerfestes Produkt feuerbeständig machen.

---

[1]) Das Maximum des Glattbrandes liegt viel höher.

Welchen Temperaturen muß nun ein Ton oder Stein standhalten, um als „feuerfest“ bezeichnet zu werden?

Man ist in der Praxis gewöhnt, alle diejenigen Tone resp. Materialien als „feuerfest“ zu bezeichnen, deren Schmelzpunkt bei und über Seger-Kegel 26 liegt.

Im Laufe der Zeit ist durch die erhöhten Anforderungen die Grenze verschoben und auseinander gerückt worden. Da die obere Grenze der Feuerbeständigkeit bei etwa Seger-Kegel 36 liegt, so hat Jochum eine Skala aufgestellt, welche die feuerfesten Fabrikate von unten nach oben umfaßt. Er bezeichnet alle diejenigen Fabrikate resp. Rohprodukte als:

zur Klasse IV gehörend, „halbfeuerfest“, die bei S. K. 26—29 schmelzen
„ „ III „ „feuerfest“, „ „ „ 29—32 „
„ „ II „ „hochfeuerfest“, „ „ „ 32—34 „
„ „ I „ „höchstfeuerfest“, „ „ „ 34—36 „

Ich sagte schon vorhin, daß die Schwerschmelzbarkeit nur eine der vielen Bedingungen ist, die einen Ton, resp. einen daraus gefertigten Stein, feuerbeständig machen. Je nach der Art des Betriebes sind die Beanspruchungen, denen das feuerfeste Produkt ausgesetzt ist, verschieden und die oben aufgestellte Skala bleibt, wie der Begriff „feuerfest“ selbst, relativ nach der Zusammensetzung, dem Verwendungszweck, der Trägheit der feuerfesten Masse gegen thermodynamische, eventl. chemische, physikalische und mechanische Einflüsse. Jochum unterscheidet daher neben „feuerfest im engeren Sinne“, es heißt der Widerstandsfähigkeit gegen bloße Einwirkungen hoher Temperaturen im reinen Feuer, z. B. Gasfeuerungen, „feuerfest im weiteren Sinne“ als Widerstandsfähigkeit in hohen Temperaturen neben chemischen, physikalischen, mechanischen u. a. Einflüssen des Verbrennungs- und Ofenprozesses. Unter „feuerfest im engeren Sinne“ verstehen wir also nach Jochum: „den Abstand zwischen der Temperatur einer Feuerung oder eines Ofenprozesses und dem Schmelzpunkt der für die Zustellung des Feuerraumes verwandten Komposition“. Die Widerstandsfähigkeit dieser Komposition wird gekennzeichnet durch die betriebsfähige Bewahrung der ursprünglich gegebenen Form gegenüber den thermodynamischen Einflüssen hoher Temperaturen auf die Materie des Steines und der dadurch bewirkten chemischen Veränderung der letzteren. Die Ursachen dieser Widerstandsfähigkeit haben wir in der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Tones oder des daraus gefertigten Steines zu suchen und wir werden gut daran tun, die Beschaffenheit dieser zu untersuchen, um zu sehen, welchen Umständen sie diese Eigenschaften zu verdanken haben.

Bekanntlich haben wir es bei den Bestandteilen, die die chemische Zusammensetzung der Tone ausmachen, mit drei Gruppen zu tun, die den Ton als solchen in chemischer Hinsicht charakterisieren. Diese drei Gruppen sind:

1. Die Tonsubstanz,
2. die von der Zersetzung der tonbildenden Felsmassen zurückgebliebenen Mineraltrümmer und
3. die akzessorischen Beimengungen, die der Ton auf der Wanderung aufgenommen hat, vorausgesetzt, daß er sich auf sekundärer Lagerstätte befindet.[1])

Die Tonsubstanz, der wertvollste und ausschlaggebende Teil des Tones entstand bei der Bildung desselben durch Ausscheidung der Alkalien und eines Teils der Kieselsäure aus dem Muttergesteine des Tones, und besteht aus kieselsaurer Tonerde, der die Formel Al_2O_3, $2\,SiO_2$, $2\,H_2O$ zukommt. Aus der Formel ersehen wir, daß die Komponenten, aus denen die Tonsubstanz zusammengesetzt ist, Tonerde und Kieselsäure sind, deren pyrometrisches Verhalten für den Charakter der feuerfesten Fabrikate von Wichtigkeit ist.

Die Tonerde ist von beiden der wertvollste Teil der Tonsubstanz; sie ist für gewöhnlich, wenn auch nicht allein, maßgebend für die Schwerschmelzbarkeit eines Tones. Die Tonerde ist unter allen Bestandteilen des Tones der schwerschmelzbarste; zu ihrem Schmelzen ist eine höhere Temperatur als Platin-Schmelzhitze erforderlich. Leichter schmelzbar als die Tonerde, aber immerhin noch sehr schwer schmelzbar, ist der andere Bestandteil der Tonsubstanz, die Kieselsäure.

Die Kieselsäure, die in sehr vielen Modifikationen vorkommt, schmilzt erst bei sehr hohen Hitzegraden zu einem Glase. Im Knallgasgebläse schmilzt die Kieselsäure steif, gallertartig, oder zu einer aufgeblähten Kugel; sie hat die Eigentümlichkeit, sich beim Glühen und Schmelzen, unter Verminderung des spezifischen Gewichts, auszudehnen, eine Eigenschaft, die nur der Kieselsäure zukommt und von welcher mitunter nutzbar Gebrauch gemacht wird.

Die Stellung der Tonsubstanz in pyrometrischer Hinsicht ergibt sich nun aus dem Gesagten, wenn man das Gesetz in Betracht zieht, daß zwei starre Körper bei ihrer Vereinigung einen geringeren Schmelzpunkt besitzen, als das arithmetische Mittel aus den Schmelztemperaturen der beiden Komponenten. Trotzdem ist die Tonsubstanz noch als hochfeuerfestes Produkt zu betrachten, da ihr Schmelzpunkt bei etwa S. K. 35 liegt.

[1]) abgesehen davon, daß auch auf primärer Stätte lagernde Tone akzessorische Beimengungen aufweisen.

Zu den Mineraltrümmern gehören diejenigen Bestandteile des Tones, die vom unzersetzten Urgesteine stammen, wie die Alkalien und ein Teil des Quarzes; sie sind zum Teil als unzersetzter Feldspat im Ton enthalten.

Die akzessorischen Beimengungen schließlich bestehen aus den vom Ton während der Wanderung oder auch bei der Entstehung aufgenommenen Produkten, wie Eisen-, Kalk- und Magnesiumverbindungen etc. Die Wirkung dieser Beimengungen im Ton ist eine der Tonerde entgegengesetzte; sie wirken als Fluß- oder Schmelzmittel, drücken die Schwerschmelzbarkeit eines Tones herab und sind aus diesem Grunde für feuerfeste Produkte als schädliche Beimengungen zu betrachten.

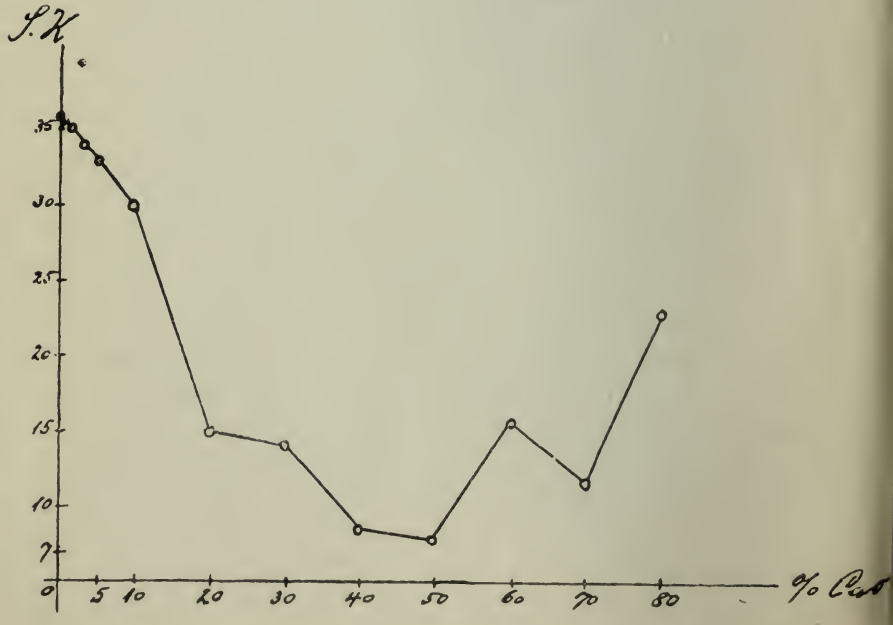
Als seltenere Bestandteile des Tones kommen noch Schwefelkies, phosphorsaures Eisen, Blei, Kupfer, Titan, Vanadin, Molybdän, Chrom, Kobalt, Gold etc. in Betracht, von welchen die Wirkung des ersteren eine direkt schädliche ist, während die anderen, ihrer geringen Menge wegen, die Güte eines Tones zu beeinflussen kaum imstande sind.

Ich will zunächst die Wirkung der Flußmittel, zu welchen Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und -Oxydul, sowie das seltener vorkommende Titanoxyd gehören, näher beleuchten.

Stellt man eine Mischung von kieselsaurer Tonerde her, glüht dieselbe bis sie eine chemische Verbindung eingegangen ist, pulverisiert sie und versetzt gleiche Mengen mit gleichen Mengen von Flußmitteln, so zeigt sich nach dem Brennen, daß das Gemenge mit Magnesia am dünnflüssigsten ist, darauf folgt dasjenige mit Kalk, dann mit Eisenoxyd und am schwerschmelzbarsten ist das Gemenge mit Kali, während das Natron die Stelle zwischen dem Kalk und dem Eisenoxyd einnimmt. Vergleicht man mit dieser Tatsache die Äquivalenten-Zahlen, so zeigt sich dieselbe Reihenfolge im Aufsteigen der Molekularverhältnisse und versetzt man die oben bezeichneten Gemenge mit äquivalenten Mengen der Flußmittel, so ist die Wirkung überall dieselbe. Die scheinbar falsche Stellung des Eisenoxyds kommt daher, daß, obwohl das Eisen in den Tonen meist in Form von Oxyd enthalten ist, in niedergeschmolzenen Chamottesteinen aber zu Oxydul reduziert ist, wie von Richters, Ludwig u. a. nachgewiesen worden ist; es wird darum das Molekulargewicht für die im Tone enthaltenen Eisenverbindungen mit 80 in Rechnung gesetzt. Die vorhin erwähnten Ergebnisse führten Richters zur Aufstellung des Gesetzes: „Äquivalente Mengen der als Flußmittel auftretenden Basen üben auf die Schmelzbarkeit der Tone einen gleichen Einfluß aus, — unter der Voraussetzung, daß sie mit der Tonerde und Kieselsäure eine chemische Verbindung eingegangen sind.“ Dieses Gesetz, das heute allgemeine

Gültigkeit in der physikalischen Chemie für verdünnte Lösungen gewonnen hat und das dort ausgedrückt wird: „Äquimolekulare Mengen verschiedener Stoffe in der gleichen Menge des gleichen Lösungsmittels (hier also der Silikatschmelze) gelöst, erniedrigen den Erstarrungspunkt (oder was dasselbe ist, den Schmelzpunkt) um gleiche Beträge", ist für die Silikatschmelzen schon lange, bevor es in der physikalischen Chemie bekannt war, von Richters aufgestellt worden. Die Rolle der sogen. Schmelz- oder Flußmittel ist durch dieses Gesetz genau festgelegt und ihr Verhalten ist unter gleichen Bedingungen stets das gleiche, obwohl nach neuesten im Sprechsaal von Dr. Rieke veröffentlichten Arbeiten der Kalk, als Marmor dem Kaolin zugesetzt, ein nicht stets gleiches gesetzmäßiges Verhalten zeigt. Rieke, der Marmor in den verschiedensten Verhältnissen mit Kaolin mischte, fand, daß ein Kalkgehalt bis 50 % den Schmelzpunkt stets herabdrückt, während derselbe bei einem Kalkgehalt von 60 % plötzlich stark steigt, um bei 70 % wieder zu sinken, bei 80 % aber wieder stark anzusteigen. Nach folgenden Verhältnissen gemischt, zeigt sich der Schmelzpunkt durch den Verlauf der untenstehenden Kurve.

Marmorgehalt in %	0 %	1 %	3 %	5 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %
Schmelzpunkt in S. K.	etwas unter 35	35	etwas über 34	33	fast 30	15	fast 15	etwas über 8	7 \ 8	16	12	23 bis 24



Auf eine weitere interessante Tatsache weist Dr. Rieke in seiner Ausführung hin; er führt in das Kalksilikat von der Zusammensetzung $CaO, 4 SiO_2$ Tonerde ein, sodaß das Verhältnis von Tonerde zu Kieselsäure dasselbe ist, wie in der reinen Tonsubstanz, und erhält dadurch ein Doppelsilikat von der Zusammensetzung $CaO, 2 Al_2O_3, 4 SiO_2$, das weit unter S. K. 26 schmilzt, während das Kalksilikat $CaO, 4 SiO_2$ bei S. K. 32 schmilzt. Wir haben hier also durch einen Tonerdezusatz eine bedeutende Schmelzpunkterniedrigung erzielt. Ähnlich wirkt ein Tonerdezusatz bei dem Kalksilikat $CaO, 8 SiO_2$, dessen Schmelzpunkt bei S. K. 32—33 liegt; führt man hier wieder soviel Tonerde ein, daß auf 2 Mol. SiO_2 ein Mol. Al_2O_3 kommt, so erhält man ein Doppelsilikat der Zusammensetzung $CaO, 4 Al_2O_3, 8 SiO_2$, dessen Schmelzpunkt bei S. K. 30—31, also um 2 S. K. niedriger als beim reinen Kalksilikat liegt.

Es könnte durch dieses abnorme Verhalten eines im Ton als Flußmittel bekannten Körpers der Anschein erweckt werden, die Menge der Flußmittel biete überhaupt keinen Anhaltspunkt für die Beurteilung eines feuerfesten Tones und das Richters'sche Gesetz sei mithin nicht richtig.

Dem ist aber nicht so. Das Richters'sche Gesetz über den Wirkungsgrad verschiedener Flußmittel ist ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes, das nur für **verdünnte** Lösungen gilt, in unserem Falle für geringe Mengen von Flußmitteln. Das Gesetz gilt schon nicht, wenn, wie in Ziegeltonen, die Flußmittelzahl eine große Höhe erreicht, noch weniger gilt es für Glasuren, wo die Flußmittel überwiegen; ebenso wenig gilt es für solche künstliche Zusammensetzungen, wie diejenigen des Dr. Rieke sind, bei denen der CaO-Gehalt so weit überwiegt, daß der hohe Schmelzpunkt dieses Körpers zutage tritt, weil er keine chemische Verbindung mit den anderen Komponenten eingehen kann. Allerdings bleibt dabei die auffallende Tatsache unaufgeklärt, warum der Schmelzpunkt des Kaolins mit einem Kalkgehalt von 60 % plötzlich stark in die Höhe geht, um bei 70 % wieder zu sinken und bei 80 % abermals in die Höhe zu gehen. Diese Tatsachen bedürfen aber der Bestätigung und Aufklärung der etwaigen Nebenerscheinungen, die dabei in Betracht kommen.

Im allgemeinen werden wir aber bei feuerfesten Tonen den Kalk, in den geringen Mengen, in welchen er dort vorkommt, als Flußmittel zu betrachten haben, genau so wie die anderen als Flußmittel bezeichneten Bestandteile; ihr Verhalten ist bei feuerfesten Tonen, wie überhaupt dort, wo sie in geringen Mengen vorhanden sind, ein dem Richters'schen Gesetz entsprechendes.

Ebenso gleichbleibend ist bei feuerfesten Tonen die Rolle der Tonerde, von welcher ein erhöhter Gehalt stets eine Erhöhung der Schwerschmelzbarkeit mit sich führt. Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei der Kieselsäure. Seger hat in einer ausführlichen und umsichtigen Arbeit das verschiedenartige Verhalten dieses Körpers klargelegt, indem er Schmelzversuche mit Mischungen von 1 Mol. Al_2O_3 mit 2 bis 26 Mol. SiO_2 anstellte. Es stellte sich dabei heraus, daß die Schwerschmelzbarkeit des Gemenges zwischen Tonerde und Kieselsäure bis zu 17 Mol. Kieselsäure abnimmt, dann aber tritt mit dem Vorherrschen der Kieselsäure ein Wendepunkt ein und die Schwerschmelzbarkeit nimmt mit steigendem Kieselsäure-Gehalt zu. Die Resultate hat Seger durch eine Kurve veranschaulicht, die ähnlich einer Parabel verläuft, deren Ordinatenteilung die Feuerbeständigkeit nach Seger-Kegeln und deren Abscissen als Kompositionen das Verhältnis von 1 Al_2O_3 : 2 bis 23 SiO_2 bis zum reinen Bergkristall bedeuten.

Das Verhältnis von 1 Al_2O_3 : 2 SiO_2, also das reine Tonerdesilikat, zeigte sich als die feuerbeständigste Komposition auf der einen Seite und ihr entsprach ungefähr, um ein Geringes niedriger stehend, auf der anderen Seite der Kurve der reine Bergkristall. Da die Kurve bei dem Gemenge 1 Al_2O_3 : 17 SiO_2 ihren Wendepunkt hat, so mußten naturgemäß spätere Resultate mit den bereits früher erzielten zusammenfallen und es zeigte sich, daß die Feuerbeständigkeit der Mischungen:

1 Al_2O_3 : 7 SiO_2 = 1 Al_2O_3 : 23 SiO_2 = S. K. 32
1 Al_2O_3 : 8,5 SiO_2 = 1 Al_2O_3 : 22 SiO_2 = „ „ 31
1 Al_2O_3 : 11 SiO_2 = 1 Al_2O_3 : 20 SiO_2 = „ „ 30

waren. Aus diesem verschiedenartigen Verhalten der Kieselsäure folgt, wie Jochum sagt, daß ein feuerfestes Produkt nicht unbedingt eine basische Komposition besitzen muß, um seinen Zweck zu erfüllen. Auf beiden Seiten der Seger'schen Feuerbeständigkeitskurve lassen sich Kompositionen einreihen, die einmal im Tonerde-Gehalt, das andere Mal im Kieselsäure-Gehalt überwiegend, dieselbe absolute Feuerbeständigkeit besitzen. Danach erklärt sich, daß man in der Industrie, mit Berücksichtigung der chemischen Einflüsse, teils von sauren, teils von basischen Kompositionen Gebrauch macht, da sie in Bezug auf Feuerbeständigkeit beide dasselbe leisten können und dem einen vor dem anderen ein Vorzug nur in Berücksichtigung der chemischen Vorgänge im Herdprozeß gebührt. Das Verhalten der Kieselsäure bleibt aber in theoretischer Hinsicht ziemlich unaufgeklärt. Wollte man, wie Bischof, das Verhalten der Kieselsäure so verantworten, daß „mit dem Überwiegen der Kieselsäure" der Charakter der Schwerschmelz-

barkeit derselben hervortritt, so ist es nicht klar, warum der Charakter der Kieselsäure erst bei der Mischung vom Verhältnis $Al_2O_3 : 18\,SiO_2$ hervortritt und nicht schon viel früher, wo die Verbindung eine mit SiO_2 gesättigte ist; dieses dürfte aber schon mit einem viel geringeren Gehalt von SiO_2 der Fall sein, weil das neutrale Verhältnis $Al_2O_3 : 2\,SiO_2$ ist. Wir haben jedenfalls die Beantwortung dieser Frage auf dem Gebiete der Theorie über den Vorgang beim Schmelzen zu suchen. Leider sehen wir uns dort vergebens danach um, weil die Verhältnisse dort in Bezug auf den Vorgang beim Schmelzen des Tones noch ziemlich unaufgeklärt sind. Ich will hier etwas näher auf diesen eingehen. Es galt bisher als allgemein, daß das Schmelzen des Tones in der Bildung von Doppelsilikaten besteht, die nach Bischof aus der kieselsauren Tonerde mit einer kieselsauren Base bestehen, die entweder Kalk, Magnesia, Eisen oder Alkalien sein kann. Auch nach Richters besteht der chemische Vorgang des Schmelzens der Tone in der Bildung von Doppelsilikaten. Dasselbe behauptet auch Jochum, indem er sich auf die Ausführungen Bredigs stützt, welche dahin gehen, daß mit der steigenden Temperatur sich die Vorgänge so verschieben, daß sie sich der zwangsweisen Temperaturerhöhung widersetzen, daß also mit steigender Temperatur chemische Veränderungen entstehen, welche Wärme verbrauchen, also endotherm sind. Da nach der Anschauung Jochums auch die Doppelsilikate endotherme Verbindungen sind, so meint er damit eine theoretische Begründung für die Behauptung gegeben zu haben, daß beim Schmelzen der Tone Doppelsilikate entstehen.

Gegen diese althergebrachten Anschauungen richtet sich nun in neuer Zeit Th. Ludwig, dessen sachgemäße Ausführungen sehr viel für sich haben.

Ludwig sagt, soweit unsere Kenntnisse über die Wärmetönung bei der Bildung von Silikaten reichen, kennen wir nur exotherme Silikate. Genaue Zahlenverhältnisse sind allerdings nicht aufgestellt, dennoch findet man bei einzelnen Autoren, wie Berthelot, Zahlenangaben. Daß aber der Vorgang bei der Bildung von Silikaten ein exothermer ist — darüber sind sich alle einig.

Wärme wird nur zum Schmelzen verbraucht, nicht aber zur Bildung der Silikate. Damit fällt die theoretische Begründung Jochums über den Haufen. Ludwig führt aber noch einen zweiten und zwar wichtigeren Grund an, der die Bildung von Doppelsilikaten beim Schmelzen der Tone unwahrscheinlich macht. Beim Schmelzen der Tone muß man doch voraussetzen, daß sich zunächst eine leichter schmelzbare Verbindung bildet, aber keine schwerere. Nun sind aber

die Doppelsilikate Verbindungen von relativ hohem Schmelzpunkt, während stets die Mischungen verschiedener Silikate, die Massen, deren Zusammensetzung von der eines bestimmt charakterisierten Silikats abweicht, einen niedrigen Schmelzpunkt haben. Als Beispiel führt Ludwig die niedrigen Seger-Kegel an. Von dem S. K. 1, der aus einer Mischung von Feldspat, Kaolin, Quarz und Eisenoxyd besteht, hat jeder Bestandteil einzeln einen höheren Schmelzpunkt als der S. K. selbst. Die geschmolzene Masse muß aufgefaßt werden als eine gegenseitige Lösung von Feldspat, Quarz und Augit oder Hornblende. Könnte man die Masse sehr langsam erkalten lassen, so würde nicht ein alle Bestandteile enthaltendes Silikat auskristallisieren, sondern die genannten Silikate einzeln. Bei den Versuchen des Prof. Vogt in Christiania, der eine große Anzahl uns bekannter Silikate synthetisch, durch sehr langsames Erkaltenlassen, herstellte, zeigte sich, daß der Schmelzpunkt bei bestimmt charakterisierten Silikaten immer am höchsten liegt und am niedrigsten bei Mischungen von verschiedenen Silikaten. Ich will bemerken, daß sich die Theorie vom exothermen Vorgang beim Schmelzen der Silikate decken wird mit den von Le Chatelier gemachten Beobachtungen. Derselbe versuchte auf Grundlage der Gesetze über die Dissoziationserscheinungen die Konstitution des Tones aufzuklären; er fand u. a., daß während des Erhitzens nicht nur Verzögerungen in der Erwärmung des Tones, welche dem Verlust des Hydratwassers entsprachen, auftraten, sondern auch plötzliche Beschleunigungen, welche das Stattfinden von wärmeentwickelnden Vorgängen anzeigten. Le Chatelier schloß daraus, daß wohl noch andere chemische oder chemisch-physikalische, namentlich wärmeentwickelnde Vorgänge stattfinden müssen, außer der Abgabe des Hydratwassers, konnte aber die Erscheinung nicht erklären, weil er im Banne der Anschauung vom endothermen Vorgang beim Schmelzen der Silikate steckte. Ebenso vermutet Rohland intramolekülare Veränderungen, indem er annimmt, daß das Aluminiumsilikat aus dem kristallinischen in den amorphen Zustand übergeht und so die Feuerschwindung eintritt. Das richtige scheint, meiner Meinung nach, zu sein, daß die exothermische Reaktion eintrat, sobald die Bildungstemperatur des Silikats erreicht war, und daß dadurch die plötzliche Erhöhung der Temperatur zu erklären ist. Ludwig gibt seinerseits eine interessante Erklärung für die Zerstörung der Tone durch das Feuer. Er sagt, wir haben das Schmelzen der Tone theoretisch so aufzufassen, daß sich Lösungen bilden, und jede Lösung ist nach allgemein bei solchen beobachteten Erscheinungen mit einer Schmelzpunkterniedrigung verknüpft. Es ist derselbe Vorgang, als wenn man

Schwefelsäure in Wasser löst; der Schmelzpunkt der reinen H_2SO_4 liegt über Null —, der des Wassers bei Null — man bekommt also eine Lösung von einem außerordentlich niedrigen Schmelzpunkt, —70 °C. Dasselbe gilt von Kochsalz in Wasser. Dieselbe Erscheinung haben wir bei den Legierungen, die theoretisch allgemein als Lösungen betrachtet werden; es ist dabei gleichgültig, ob eine Lösung ihren Schmelzpunkt bei 0 °, bei 1200 ° oder bei 1500 ° hat, sie folgen alle denselben Gesetzen. Es haben also Lösungen mehrerer Silikate ineinander einen niedrigeren Schmelzpunkt, als jedes einzelne. Es liegt unserem Empfinden der Gedanke etwas fern, sagt Ludwig, daß zwei feste Körper zusammen bei einer Temperatur schmelzen, die niedriger ist als diejenige, bei welcher jeder einzelne dieser Körper schmilzt, weil wir unwillkürlich annehmen, es müsse erst der leichtflüssigste Körper schmelzen und in dieser Schmelze sich dann die anderen Körper lösen. Wir wissen aber, daß sehr oft Sinterung schon eintritt, lange bevor der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzbaren Körpers erreicht ist. Und die Sinterung setzt doch eine gewisse Menge geschmolzener Masse voraus. Ludwig nimmt also an, daß die Körper im festen Zustand aufeinander wirken und weist auf ein Analogon im täglichen Leben hin. Die Straßenbahn streut im Winter bei —6° Kälte Salz auf den Schnee, der sich im festen Aggregatzustand befindet. Sobald Salz und Schnee zusammenkommen, bildet sich eine Lösung, obwohl der Vorgang ein endothermer ist und die Temperatur bis auf —20 °C sinkt. Es bildet sich eine flüssige Lösung, weil der Schmelzpunkt der Lösung von Kochsalz in Wasser viel tiefer, als in diesem Falle die Temperatur der Luft ist. Ganz genau gleicher Art sind die Vorgänge beim Schmelzen der Tone. Findet eine genügend innige Berührung der verschiedenen Flußmittel untereinander und mit der Tonmasse statt, so bildet sich zunächst beim Erhitzen die am leichtesten schmelzbare Lösung der verschiedenen Bestandteile.

Wir haben nun bei den bisherigen Ausführungen gesehen, daß 1) die Rolle der Kieselsäure eine doppelte sein kann, indem sie in verschiedenen Verhältnissen der Tonsubstanz zugesetzt, einmal den Schmelzpunkt dieser herabsetzt, ein anderes Mal den Schmelzpunkt, zwar nicht der Tonsubstanz, weil diese nur von den basischen Verbindungen und der Tonerde übertroffen wird, wohl aber der anderen kieselsäureärmeren Verbindungen erhöht, wie die Versuche Segers bewiesen, 2) daß die Tonerde, unser schwerschmelzbarster Bestandteil der Tone, nicht allein maßgebend ist für die Beurteilung eines Gemisches in feuerfester Hinsicht, ja wir haben bei den Versuchen Riekes gesehen, daß unter Umständen die Tonerde die Schmelzbarkeit eher

erhöhen als erniedrigen kann. Selbst Bischof, für den die Tonerde die alleinige Ursache der Feuerbeständigkeit ist, gibt zu, daß nach seinen Versuchen sich zwischen Tonerde und Kieselsäure Mischungen herstellen lassen, bei denen mit Zunahme der Tonerde die Schwerschmelzbarkeit abnimmt, 3) daß die uns als Fluß- oder Schmelzmittel bekannten Körper oft die entgegengesetzten Einflüsse ausüben können, wie Rieke vom Kalk, und Berthier schon vor langem vom Eisenoxyd nachwies, indem er ein Gemisch von Fe_2O_3, 2 SiO_2 herstellte, das eine sehr hohe Feuerfestigkeit besaß.

Wie ist es nun mit der Beurteilung eines feuerfesten Tones aus seiner chemischen Zusammensetzung bestellt? Scheinbar ist diesem, seit langer Zeit vorhandenen Bestreben durch die Unbeständigkeit der einzelnen Bestandteile der Boden entzogen. Ich sage scheinbar, weil es in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Ich habe zwar bisher immer durcheinander von feuerfesten Massen und solchen Tonen gesprochen, hier aber bei der Beurteilung der Feuerfestigkeit aus der chemischen Zusammensetzung, kommen wir zu dem Punkt, wo beide, feuerfester Ton und feuerfeste Masse, auseinander gehalten werden müssen, insofern man zu den feuerfesten Massen auch jene künstlich hergestellten Mischungen zählt, die infolge ihrer chemischen Zusammensetzung sich so weit von dem natürlich vorkommenden Ton entfernen, daß sie nicht mehr den Charakter desselben besitzen.

In künstlich hergestellten Massen können wir zwar durch Einführung von SiO_2 in die Masse, wie Seger es tat, oder durch Einführung von CaO, wie Rieke es zeigte, zu einem solchen Verhältnis kommen, wo der Charakter dieser an und für sich schwer schmelzbarer Körper hervortritt und die Schwerschmelzbarkeit des Gemenges erhöht, weil die Masse über das Vermögen der, allerdings noch wenig aufgeklärten Verbindungsfähigkeit hinausgeht. Nach den Versuchen Segers tritt bei der Kieselsäure dieser Fall ein, wenn ein Gemenge das Verhältnis 1 Al_2O_3 : 18 SiO_2 besteht. Beim Kalk tritt dieser Fall ein, wenn dieser 60 % des Gesamtgemenges aus Kaolin und Marmor ausmacht,[1]) und schließlich beim Eisen, wenn das Verhältnis Fe_2O_3 : 2 SiO_2 vorhanden ist. Über Magnesia fehlen mir die Daten, doch läßt sich voraussagen, daß auch das Verhalten dieses, von uns als stärkstes Flußmittel betrachteten Körpers, unter ähnlichen Verhältnissen, ein ähnliches sein wird. Betrachten wir aber die chemische Zusammensetzung unserer feuerfesten Tone, so finden wir nirgends ein ähnliches Verhältnis der verschiedenen Komponenten. Unter den bei Ludwig angeführten 85

[1]) nach Rieke.

Tonen finden wir nur zwei, deren Verhältnis von Tonerde zu Kieselsäure sich ausdrückt: 1) $Al_2O_3 : 10{,}01\ SiO_2$ und 2) $Al_2O_3 : 13{,}249\ SiO_2$, die anderen schwanken zwischen einem Verhältnis von $Al_2O_3 : 1{,}9\ SiO_2$ und $Al_2O_3 : 6{,}8\ SiO_2$, wobei die meisten im Verhältnis von $Al_2O_3 : 2{,}5\ SiO_2$ stehen.

Vom Kalk brauchen wir nicht erst zu sagen, daß ein Verhältnis von $Al_2O_3 : 2\ SiO_2 : 3{,}32\ CaO$, welches sich ergibt, wenn man das Verhältnis von 60 % $CaCO_3$ auf 40 % Tonsubstanz in Moleküle umrechnet, bei einem feuerfesten Tone ausgeschlossen ist, weil bei diesen die ganze Summe der Flußmittel selten über : 0,3 RO hinausgeht.

Wir können mit Bestimmtheit sagen, daß dort, wo die Verhältnisse nicht, wie bei manchen künstlich hergestellten Mischungen, abnorm liegen, die einzelnen von uns charakterisierten Bestandteile des Tones ein gesetzmäßiges Verhalten zeigen werden, und zwar die Flußmittel ein dem Richters'schen Gesetz entsprechendes, die Kieselsäure ein solches, daß sie mit dem Wachsen im Verhältnis zu Al_2O_3 schmelzbefördernd und die Tonerde umgekehrt wirken werden. Wir werden also die Möglichkeit haben, aus der chemischen Analyse unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse und der physikalischen Faktoren, wie die Korngröße, Schlüsse auf die Feuerbeständigkeit eines Tones zu ziehen. Es fragt sich nur, in welcher Weise es geschehen soll.

Diese Frage ist seit langer Zeit Gegenstand der Aufmerksamkeit unserer Forscher gewesen und ist von ihnen auf verschiedene Weise gelöst oder zu lösen versucht worden. Bischof folgerte aus der Tatsache, daß die Schmelzbarkeit eines Tones von dessen quantitativer Zusammensetzung abhängig ist, daß sich in irgend einer Weise eine Schmelzbarkeitszahl ziffernmäßig berechnen lassen muß. Hat man aus der Analyse des Tones das Verhältnis der drei Hauptbestandteile Tonerde : Kieselsäure : Flußmittel festgestellt und hält man an der Tatsache fest, daß mit Zunahme der Tonerde den Flußmitteln gegenüber die Schwerschmelzbarkeit zunimmt, und anderseits mit Erhöhung des Kieselsäure-Gehalts der Tonerde gegenüber eine relativ leichtere Schmelzbarkeit eintritt, so vermag man diese beiden maßgebenden Verhältnisse in einem numerischen Ausdruck zusammenzufassen. Bischof stellte nun seinen Feuerfestigkeits-Quotienten so auf, daß er die Zahl der Tonerde-Äquivalente mit a, die der Kieselsäure mit b und die der Flußmittel mit c bezeichnete, das Verhältnis $\frac{a}{c} = A$ und $\frac{b}{a} = B$ setzte — der Feuerfestigkeitsquotient ist dann nach Bischof:

$$A/B = \frac{a}{c} \Big/ \frac{b}{a} = \frac{a^2}{bc}$$

Zu diesem von Bischof aufgestellten Feuerfestigkeitsquotienten läßt sich sagen, daß er für feuerfeste Tone mittlerer Zusammensetzung so ziemlich mit der Erfahrung zusammenfällt, weil bei diesen die Verhältnisse tatsächlich so liegen, wie Bischof sie annimmt, daß er aber völlig versagt, sobald die Zusammensetzung des Tones vom Durchschnitt abweicht. Vom theoretischen Standpunkt ist, wie Ludwig sagt, gegen diesen auszusetzen, daß die Division durch die beiden Zahlen $\frac{a}{c}$ wie $\frac{b}{a}$ durch nichts begründet ist und zu ganz falschen Konsequenzen führt. So wird z. B. der Bischof'sche F. Q. $= \infty$, wenn der Flußmittel-Gehalt $= 0$ wird, oder wenn der SiO_2-Gehalt $= 0$ ist. Verbindungen von $Al_2O_3 + SiO_2$ ohne Flußmittel, ebenso von Tonerde + Flußmittel ohne SiO_2 sind nach dem Bischof'schen F. Q. unschmelzbar. Es ist auch dem Bischof'schen F. Q. aus diesem Grunde, ebenso wie dem Seger'schen, der eine Abänderung des ersteren ist, nicht gelungen, irgend welche Bedeutung zu gewinnen, schon aus dem Grunde nicht, weil diese Formeln die Sondereigenschaften des Tones, sowie die Bindungsverhältnisse ganz unberücksichtigt lassen. Tone von verschiedenen Eigenschaften erhalten unter Umständen denselben Wert. Dasselbe läßt sich auch von allen mit willkürlichen Größen rechnenden Formeln sagen: sie geben zwar für Tone, deren Zusammensetzung sich zwischen bestimmten Grenzen bewegt und einen mäßigen Gehalt von SiO_2 und Flußmitteln aufweisen, einen gewissen Anhaltspunkt, sie können aber nicht Anspruch darauf erheben, allgemeine Gültigkeit zu besitzen und zum Gesetz erhoben zu werden. Es dürfte überhaupt schwer fallen, eine Formel aufzustellen, die für alle Fälle Gültigkeit haben und die den Schmelzpunkt eines Tones genau angeben soll, weil da sehr viele Faktoren zu berücksichtigen wären, die nicht einmal alle durch die exakte, die rationelle und die mechanische Analyse umfaßt werden.

Im allgemeinen bedient man sich in der Praxis zur Beurteilung eines Tones in Bezug auf Schwerschmelzbarkeit einer relativen Vergleichsmethode mit bekannten Tonen, indem man das gesamte Resultat der chemischen Analyse durch eine sogenannte Summenformel ausdrückt, die aus drei Faktoren besteht: Al_2O_3, SiO_2 und Flußmittel. Da die Gewichtsprozente auf Moleküle umgerechnet sind, mithin die Wirkung eines Moleküls des einen Flußmittels gleich ist der Wirkung eines Moleküls eines beliebigen anderen, so sind die Flußmittel zu einer Zahl addiert, und da außerdem noch das Ganze auf $Al_2O_3 = 1$ bezogen ist, so erhält man eine übersichtliche Formel, die eine sehr bequeme Vergleichung mit anderen Tonen zuläßt.

So würde sich z. B. die Umrechnung des zu vorliegenden Versuchen verwendeten Tones folgendermaßen gestalten:

Die exakte Analyse ergab:		oder auf lufttrockene (ohne hygr. Wasser) Subst. berechnet.
SiO_2	= 56,63 %	58,90
Al_2O_3	= 13,68 „	14,23
Fe_2O_3	= 5,70 „	5,93
CaO	= 7,46 „	7,76
MgO	= 1,87 „	1,95
Alkalien	= 2,03 „	2,11
CO_2	= 3,54 „	3,68
hygrosc. Wasser	= 3,87 „	—
Glühverlust	= 5,35 „	5,57
	100,13	100,13

Wir dividieren jede Zahl[1]) durch das betreffende Molekulargewicht, also $Al_2O_3 : 102$, $SiO_2 : 60$, Fe_2O_3 aus schon erwähnten Gründen durch 80 u. s. w.

$$SiO_2 = \frac{56,63}{60} = 0,94383$$

$$Al_2O_3 = \frac{13,68}{102} = 0,13411$$

$$Fe_2O_3 = \frac{5,70}{80} = 0,07125$$

$$CaO = \frac{7,46}{56} = 0,13321$$

$$MgO = \frac{1,87}{40} = 0,04675$$

$$\text{Alkalien} = \frac{2,03}{78} = 0,02602$$

Um das ganze Resultat auf $Al_2O_3 = 1$ beziehen zu können, müssen wir jetzt jede Zahl durch die für Al_2O_3 gefundene Molekülarzahl dividieren, also

$$Al_2O_3 = \frac{0,13411}{0,13411} = 1$$

$$SiO_2 = \frac{0,94383}{0,13411} = 7,0377$$

---

[1]) es ist für die Berechnung gleich, welche Zahlen der exakten Analyse benutzt werden, da sie sich proportional verschieben. Geringe Abweichungen in der dritten oder vierten Dezimalstelle sind nur von der geringeren oder größeren Anzahl von Dezimalen, mit welchen man bei beiden Operationen rechnet, abhängig.

$$Fe_2O_3 = \frac{0{,}07125}{0{,}13411} = 0{,}5312$$

$$CaO = \frac{0{,}13321}{0{,}13411} = 0{,}9932$$

$$MgO = \frac{0{,}04675}{0{,}13411} = 0{,}3486$$

$$\text{Alkalien} = \frac{0{,}02602}{0{,}13411} = 0{,}1940$$

Da nun nach dem Richters'schen Gesetz gleiche Moleküle eine gleiche Schmelzwirkung ausüben, so können wir die für die Flußmittel gefundenen Zahlen addieren und es ergibt sich dann folgender einfacher Ausdruck für den Analysenbefund:

$$Al_2O_3,\ 7{,}0377\ SiO_2,\ 2{,}0670\ RO$$

Diese Formel gestattet auf den ersten Blick die Grundeigenschaften des Tones in chemischer und pyrometischer Hinsicht in großen Zügen zu erkennen. Es ergibt sich sofort, wie weit der Ton sauer oder basisch ist und in welchen Mengenverhältnissen in ihm die Flußmittel vorhanden sind. Da die Basizität resp. die Acidität, wie ich schon früher ausführte, maßgebend ist für den Zweck, zu welchem der Ton verwendet werden soll und die SiO_2 in der Formel sofort das erkennen läßt, so kann man sich gleich ein Urteil darüber bilden, ob der Ton für gewisse Herdprozesse passend ist oder nicht. Auch die Flußmittel können, abgesehen von ihrer relativen Bedeutung in ihrem Verhältnis zu den anderen Faktoren, für sich allein einen wertvollen Maßstab für manche Fälle abgeben, so z. B. dort, wo es sich um ein Material handelt, das mit Schlacken, die selbst große Mengen von Flußmitteln enthalten, zusammenkommen soll. In solchen Fällen kommt es nach Ludwig auf die minimalen Mengen, die im Tone enthalten sind, nicht an.

Eine interessante Methode graphisch den Schmelzpunkt eines Tones annähernd zu bestimmen, die auf dem Prinzip der relativen Vergleichung mit bekannten Massen beruht, ist die Ludwig'sche.

Da die Tonerde bei der Umrechnung auf die Molekularformel immer gleich 1 gesetzt ist, so haben wir bloß mit zwei veränderlichen Faktoren zu tun, nämlich der Kieselsäure und den Flußmitteln. Ludwig bringt nun die beiden Faktoren in ein Koordinatensystem, dessen Abscisse den SiO_2-Gehalt, dessen Ordinate die Summe der Flußmittel angibt. Durch die Lage eines Punktes im Koordinatensystem ist mithin der ganze Inhalt der Analyse wiedergegeben. Die reine Tonerde hat ganz unten links ihren Platz; je mehr ein Ton Kieselsäure enthält, desto weiter rückt er nach rechts, je mehr Fluß-

mittel er enthält, desto weiter oben steht er. Da die Schwerschmelzbarkeit eines Tones durch zwei Faktoren bedingt ist, einmal vom Verhältnis der Kieselsäure zur Tonerde, ein zweites Mal von der Summe der Flußmittel, so kann von zwei oder mehreren Tonen mit demselben Schmelzpunkt der eine mehr links, aber höher, der andere mehr rechts, aber tiefer stehen. Ludwig hat nun aus einer großen Reihe von Analysen festgestellt, daß diese Punkte auf einer Geraden liegen, die er die „isotektische" Linie nennt. Um nun einen Vergleich zu finden zwischen dem nach der chemischen Analyse zu erwartenden Schmelzpunkt und dem tatsächlichen, hat Ludwig die Seger-Kegel in die ihnen nach ihrer chemischen Zusammensetzung zukommende Lage hineingebracht und außerdem ermittelt, wie weit der Schmelzpunkt des reinen Kaolins sinkt, wenn man ihm 0,05 Mol., 0,10 Mol. etc. Flußmittel hinzugibt, und auch diese Punkte in das System hineingebracht. Man hat somit in horizontaler und vertikaler Richtung feste Anhaltspunkte für den Vergleich eines Tones. Auf absolute Genauigkeit kann auch diese Methode keinen Anspruch erheben; aber von einer solchen kann ja überhaupt keine Rede sein, wenn all' die Verhältnisse in Betracht gezogen werden, unter welchen solche Methoden aufgestellt werden. Schon die bloße Tatsache, daß für solche und ähnliche Versuche die S. K. als Norm der Feuerfestigkeit gelten, besagt, daß eine absolute Genauigkeit nicht zu erwarten ist. Auch im übrigen läßt diese Bestimmungsmethode, ebenso wie die früher besprochenen, die Kornfeinheit und die Bindungsverhältnisse unberücksichtigt.

Ich will zum Schluß der Betrachtungen über die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Feuerfestigkeit nicht unerwähnt lassen, daß Jochum vor einiger Zeit in einer Broschüre: „die chemische Analyse als Maßstab der Feuerbeständigkeit..." stark gegen „die Mißverhältnisse und Irrungen in Bezug auf den Versuch die chemische Analyse zum Maßstab der Feuerbeständigkeit zu machen" zu Felde zog und in einer Tabelle 30 Analysen von ausgezeichneten Edeltonen zusammengestellt hat, um an der Hand einer graphischen Darstellung ihrer chemischen Zusammensetzung einerseits, und ihrer Feuerbeständigkeit anderseits den Beweis der Unhaltbarkeit jener Anschauungen aus den wissenschaftlichen Erfahrungen zu führen. Das Ergebnis, zu welchem Jochum durch seine Aufstellung gelangt, erhellt aus seinen Worten: „Nirgends eine wirkliche Bestätigung oder Berechtigung, diese Annahmen (die chem. Anal. zum Maßstab der F. F. zu machen) zum Gesetz zu erheben. Die chemische Analyse allein, sagt Jochum, ist kein Maßstab für die Feuerbeständigkeit der Edel-

Laufende Nr. des Tones	Berechnung nach Chemische komplette Analyse						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
1	53,32	44,15	0,56	0,23	0,23	0,51	
2	54,24	43,43	0,87	—	0,32	0,35	—
3	52,50	45,22	0,81	—	0,54	0,50	—
4	52,74	45,81	1,00	0,15	0,05	0,54	
5	52,50	46,25	0,35	0,47	0,13	0,32	—
6	52,33	45,81	1,30	—	—	1,43	
7	53,11	44,63	2,34	0,86	0,65	0,22	
8	52,74	46,00	1,07	—	0,23	0,24	
9	53,35	44,13	0,89	0,23	—	1,34	TiO_2 1,11
10	53,35	43,35	0,83	0,24	—	1,43	
11	51,45	45,23	0,55	0,30	0,41	1,78	
12	51,57	45,70	1,31	0,86	—	0,79	—
13	51,57	45,90	1,13	0,24	0,09	0,60	
14	51,90	46,10	1,14	0,24	0,09	0,60	
15	51,43	45,57	1,31	0,89	—	0,77	
16	55,0	40,6	2,86	1,30 Diff.			
17	57,0	37,0	3,66	0,57	—	1,77	
18	58,19	39,37	0,85	0,09	0,41	1,14	
19	52,34	40,11	2,54	0,25	0,91	3,87	
20	52,92	39,16	2,57	0,18	1,24	3,55	
21	52,48	39,16	2,55	0,18	1,23	3,52	
22	52,90	38,40	4,80	2,40	0,80	1,00	
23	54,06	40,02	3,04	0,18	0,08	1,40	
24	62,50	32,92	1,83	0,36	0,45	2,30	
25	59,15	35,64	1,04	0,36	0,33	3,46	
26	54,28	42,52	1,92	2,28			
27	54,35	42,43	1,61	0,33	0,05	1,48	—
28	56,55	37,85	2,43	0,77	0,11	1,49	
29	59,76	35,36	2,42	0,45	0,48	0,61	
30	52,50	43,60	1,60	2,30			

tone und der daraus hergestellten Schamottefabrikate, sie ist lediglich ein Hilfsmittel zur Auswahl der Rohstoffe, und dann nur in Ausführung der rationellen Analyse.

Zweifelsohne hat Jochum Recht, wenn er sagt, daß die chemische

Jochum			Summenformel nach Molekularverhältnissen	Schmelzpunkt in S. K.
Summe aller				
Flußmittel	Erden	Alkalien		
1,53	0,46	0,51	Al_2O_3, 2,05 SiO_2, 0,049 RO	36
1,58	0,32	0,35	Al_2O_3, 2,12 SiO_2, 0,053 RO	35
1,86	0,54	0,50	Al_2O_3, 1,97 SiO_2, 0,065 RO	36
1,74	0,20	0,54	Al_2O_3, 1,95 SiO_2, 0,049 RO	36
1,27	0,60	0,32	Al_2O_3, 1,93 SiO_2, 0,0415 RO	36
2,73	—	1,43	Al_2O_3, 1,94 SiO_2, 0,069 RO	35
4,07	1,51	0,22	Al_2O_3, 2,02 SiO_2, 0,143 RO	35/36
1,54	0,23	0,24	Al_2O_3, 1,95 SiO_2, 0,0478 RO	35
2,57	0,53	1,34	Al_2O_3, 2,05 SiO_2, 0,0956 RO	35
2,50	0,24	1,43	Al_2O_3, 2,08 SiO_2, 0,069 RO	35
3,04	0,71	1,78	Al_2O_3, 1,93 SiO_2, 0,092 RO	35
2,94	0,86	0,77	Al_2O_3, 1,91 SiO_2, 0,088 RO	35
2,06	0,33	0,60	Al_2O_3, 1,916 SiO_2, 0,059 RO	35
2,07	0,33	0,60	Al_2O_3, 1,91 SiO_2, 0,059 RO	35/36
2,97	0,89	0,77	Al_2O_3, 1,917 SiO_2, 0,0942 RO	35
4,16	1,30		Al_2O_3, 2,303 SiO_2, 0,162 (?)	35 (?) [1]
6,00	0,57	1,77	Al_2O_3, 2,64 SiO_2, 0,2164 RO	35 (?) [1]
2,49	0,50	1,14	Al_2O_3, 2,51 SiO_2, 0,0957 RO	34
7,57	1,16	3,87	Al_2O_3, 2,21 SiO_2, 0,2759 RO	33
7,54	1,42	3,55	Al_2O_3, 2,299 SiO_2, 0,2912 RO	30
7,48	0,41	3,52	Al_2O_3, 2,278 SiO_2, 0,2886 RO	32
9,00	3,20	1,00	Al_2O_3, 2,342 SiO_2, 0,3601 RO	32
4,70	0,26	1,40	Al_2O_3, 2,296 SiO_2, 0,1557 RO	32
4,94	0,81	2,30	Al_2O_3, 3,227 SiO_2, 0,2169 RO	31/32
5,19	0,69	3,46	Al_2O_3, 2,821 SiO_2, 0,2060 RO	32/33
4,20	2,28		Al_2O_3, 2,1700 SiO_2, 0,1443 RO	35 (?) [1]
3,47	0,38	1,48	Al_2O_3, 2,178 SiO_2, 0,1032 RO	34
4,80	0,88	1,49	Al_2O_3, 2,539 SiO_2, 0,1687 RO	31/32
3,96	0,93	0,61	Al_2O_3, 2,873 SiO_2, 0,1637 RO	35 (?) [1]
3,90	2,30		Al_2O_3, 2,047 SiO_2, 0,13218 RO	34

Analyse allein kein Maßstab ist für die Feuerbeständigkeit eines Tones; darin sind sich heute alle einig, Jochum hätte aber zu diesem „Hilfsmittel bei der Auswahl der Rohstoffe", welche Rolle er der chemischen

[1]) die Fragezeichen sind bei Jochum angegeben.

exakten und rationellen Analyse überläßt, mehr Vertrauen bekommen, wenn er in seinen Untersuchungen sich an das Richters'sche Äquivalentgesetz gehalten hätte und die Flußmittel nach ihrer Wirkungsweise in Rechnung gestellt, also mit Molekülen an Stelle von Prozenten gerechnet hätte. Ich habe die Jochum'schen 30 Analysen auf die Molekularformel nach der vorhin beschriebenen Methode gebracht und es stellt sich dabei heraus, daß Widersprüche und Abweichungen längst nicht in dem Maße vorhanden sind, wie es sich nach der Jochum'schen Rechnungsweise herausstellt. Aus der vorstehend aufgestellten Tabelle, in welcher ich neben der Jochumschen Rechnungsweise die umgerechneten Molekularformeln und den Schmelzpunkt eingetragen habe, ersieht man, daß die Analysen Nr. 1 und Nr. 4, von welchen Jochum sagt: „Bereits in Klasse I fällt es auf, daß Nr. 4 fast ebenso hoch stehen soll, wie Nr. 1, trotz höheren Flußmittelgehalts", daß die Nummern 1 und 4 nicht nur genau dieselbe Quantität Flußmittel haben, sondern, daß das Verhältnis von $Al_2O_3 : SiO_2$ bei Nr. 4 ein günstigeres ist und der Ton somit theoretisch noch etwas höher stehen müßte als Nr. 1. Ebenso beanstandet Jochum die Tone Nr. 3 und 2, deren Verhalten, wie wir sehen, ein gesetzmäßiges ist, indem der eine im Vergleich mit dem anderen etwas ungünstiger im Flußmittelgehalt, aber dafür günstiger im Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ beschaffen ist. Ebenso widersprechen die Nummern 9 und 10 durchaus nicht in dem Maße den Nummern 6, 7 und 8, wie es sich aus der Berechnung Jochums ergibt. Im Widerspruch zu 6 und 8 steht allerdings der Kaolin Nr. 7, ebenso einige andere Tone, wie die Nummern 16 und 17, bei welchen neben der Schmelzpunktsangabe ein Fragezeichen sich befindet, offenbar, weil der angegebene Schmelzpunkt nicht verbürgt ist. Ein vollständiges Übereinstimmen der Resultate, es heißt ein genaues Hand in Hand gehen der chemischen Analyse mit der Feuerfestigkeit, erwarten wir aber, wie schon erwähnt, aus dem Grunde nicht, weil die chemische Analyse nicht all' diejenigen Faktoren berücksichtigt, welche beim Schmelzprozeß eine Rolle spielen, jedenfalls tut aber Jochum nicht recht, wenn er den Wert der chemischen Analyse für die Beurteilung der Feuerfestigkeit so gering einschätzt. Berücksichtigt man noch den Umstand, daß das Molekulargewicht des Fe_2O_3 überall durch 2 dividiert ist, also zu 80 angenommen ist, so hat man zum großen Teil den Grund der Abweichung des theoretischen vom sich in Wirklichkeit ergebenden Schmelzpunkt entdeckt. Beobachtet man nämlich genau, so bemerkt man, daß die Abweichungen sich meist bei den Tonen ergeben, bei welchen als Flußmittel hauptsächlich Fe_2O_3 in Betracht kommt; dieses birgt aber

die Fehlerquelle in sich, weil nicht immer die Schmelzwirkung die des angenommenen Oxyduls ist. Bei der kurzen Brenndauer im Deville-Ofen findet oft die Reduktion nicht vollständig, oder oft nur im geringsten Maße statt und das Fe wirkt als Oxyd. Setzt man es als solches in Rechnung, so erhält man natürlich weniger Moleküle und die Summe der Flußmittel ist eine kleinere; der Analysenbefund zeigt dann ein noch gesetzmäßigeres Verhalten in Bezug auf Feuerfestigkeit, obwohl Abweichungen auch dann noch vorhanden sind.

Wollte man die chemische Analyse zu einem genauen Maßstab der Feuerfestigkeit machen, so müßten 1) die Tatsache noch aufgeklärt werden, wieweit die Wirkungsweise der im Tone enthaltenen chemisch gebundenen Bestandteile eine andere ist, als die der nicht gebundenen, ebenso der verschiedenartig gebundenen, so z. B. wie die Wirkungsweise der an Al_2O_3 und den Flußmitteln gebundene SiO_2 von der als freier Sand vorhandenen abweicht, ebenso die der als Kali und Natron vorhandenen von der als Feldspat abweicht. Von ersterer, es heißt von der gebundenen SiO_2, läßt sich mit Bestimmtheit sagen, daß die Wirkung eine andere sein wird, weil der Schmelzpunkt der SiO_2 ein hoher ist, während der des Silikats, mit Ausnahme des neutralen Aluminiumsilikats, ein beträchtlich niedrigerer ist. Der chemischen Bindung der Flußmittel schreibt Ludwig keine Bedeutung zu. Ein Molekül Feldspat übt, wenn es gelöst wird, genau die gleiche Wirkung aus, wie ein Molekül Kali oder Natron, selbst wenn der Feldspat auch bei der hohen Temperatur noch unzersetzt als solcher vorhanden sein sollte, was aber nicht anzunehmen ist;[1]) 2) worauf es aber hauptsächlich ankommt, und deren Bedeutung niemand verkennt, das ist die mechanische Verteilung der Tonbestandteile, die Kornfeinheit. Weder theoretisch noch praktisch läßt sich die Tatsache wegleugnen, daß die Kornfeinheit des Sandes, der Feldspattrümmer etc. mit maßgebend ist für die Feuerfestigkeit eines Tones. Die Chamotteindustrie macht von dieser Tatsache Gebrauch.

Sind die Flußmittel und ebenso die Kieselsäure entweder in festen Körnern vorhanden, oder nach Verwitterung der Körner noch zu Klümpchen zusammengeballt, so kann, wenn der Schmelzprozeß so verläuft, wie Ludwig voraussetzt, es heißt mit der Bildung einer kleinen Menge leicht schmelzbarer Lösung beginnt, nur der auf der Außenseite der Körnchen befindliche Teil in Wirksamkeit treten und die Bildung der Lösung, also auch der Schmelzprozeß, geht langsam

[1]) Der Einfluß des hydratischen oder anhydritischen Zustandes der Verbindung auf die Feuerfestigkeit ergibt sich aus dem Resultat dieser Untersuchungen. (S. 77.)

vor sich. Da zum Schmelzen zwei Bedingungen erforderlich sind, genügend hohe Temperatur und genügend lange Zeit, so ist selbstverständlich, daß ein Ton mit körnigen Bestandteilen mehr Zeit zum Schmelzen brauchen wird, als ein feinkörnig homogener. Es kann daher nicht Wunder nehmen, daß zwei Tone von gleicher chemischer Beschaffenheit mitunter verschiedene Schmelzpunkte aufweisen und dadurch der Wert der chemischen Analyse für die Beurteilung der Feuerfestigkeit herabgemindert wird. Bei einigen Tonen weist Ludwig nach, daß die Abweichung des Schmelzpunktes von dem theoretisch zu erwartenden, den körnigen Beimengungen zuzuschreiben ist.

Bei solchen Tonen kommt es vor, daß sie im Deville-Ofen, bei der kurzen Brenndauer, sich bei einer Temperatur noch halten, bei welcher sie in der Praxis, wo die Zeit zum Schmelzen eine längere ist, längst niedergeschmolzen sind. Jochum, der sich bei Beurteilung der Feuerfestigkeit, in der chemischen Analyse, als maßgebenden Faktor, enttäuscht sah, suchte einen anderen entscheidenden Faktor und untersuchte das Verhalten verschiedener Tone bei verschiedener Mahlfeinheit und Magerung mit Grünstädter Normalsand. Da die Untersuchungen sich aber hauptsächlich auf die Wasseraufnahmefähigkeit, die Schwindung und das Formgerechtwerden beziehen, so will ich auf diese Untersuchungen kurz bei Besprechung dieser Eigenschaften zurückkommen.

KAPITEL II.

Beziehungen zwischen der Plastizität und der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Tone.

Wir kommen nun zu der zweiten, für vorliegende Untersuchung hauptsächlich in Betracht kommenden Eigenschaft der Tone, der Plastizität. Sie ist das charakteristischste Merkmal eines Tones überhaupt, ohne das der Ton undenkbar ist. Schon in den ersten Kulturstadien der Menschheit hatte man die Eigenschaft dieses Produktes erkannt, die ihm im feuchten Zustande gegebene Form festzuhalten, und von dieser Eigenschaft ausgiebigen Gebrauch gemacht, ohne sich viel um das Wesen und den Grund dieser Eigenschaft zu kümmern. Ja, bis in die letzte Zeit hinein ist eine befriedigende theoretische Behandlung, geschweige denn Begründung, dieser so eminent wichtigen Eigenschaft ausgeblieben und erst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts ist die Frage nach den Ursachen der Plastizität aufgeworfen worden; und so kommt es nun, daß, so allgemein bekannt auch die äußeren Merkmale der Plastizität sind, es bis heute nicht gelungen ist, diesen Begriff wissenschaftlich zu definieren.

So versteht Zschokke unter Plastizität: „jene Eigentümlichkeit der Tone, mit einer bestimmten Menge Wasser angemacht, eine sich fettig anfühlende, mehr oder weniger zähe, geschmeidige Masse zu bilden, an welcher durch äußere Krafteinwirkung die weitgehendste Deformation vorgenommen werden kann, ohne daß dabei der Zusammenhang der Masse verloren geht und ohne, daß die Masse nach Aufhören der Krafteinwirkung eine weitere Formveränderung erleidet".

Nicht wesentlich anders, nur mit dem Unterschied, daß der Begriff der Plastizität etwas weiter gefaßt ist und den Zustand nach der Entfernung des Wassers mit umfaßt, ist die Definition Segers. Nach diesem versteht man unter Plastizität: „die Eigentümlichkeit fester Körper in ihren Poren eine Flüssigkeit aufzunehmen, dann diese Flüssigkeit vollständig zurückzuhalten und damit eine Masse zu bilden, der durch Kneten und Drücken jede beliebige Form gegeben werden kann, und schließlich nach dem Aufhören des Druckes die eingenommene Form völlig zu erhalten und nach der Entfernung der Flüssigkeit dieselbe auch als feste Körper unverändert beizubehalten".

Schon Seger spricht in seiner Definition nicht von Tonen, sondern von festen Körpern im allgemeinen, und betritt damit den Weg einer Verallgemeinerung des Begriffs „plastisch", wie er in einer anderen Definition zum Ausdruck gebracht wird. Seger gibt aber in seiner Definition den „festen Körpern" so spezifische Merkmale der Tone, daß man mit dieser kaum einen zweiten Körper umfassen kann, dem mit der Eigenschaft der Plastizität, auch die bezeichneten Erscheinungsformen zukommen. Dagegen hat man in dem Bestreben, den Begriff der Plastizität wissenschaftlich zu definieren und ihn auf andere Körper auszudehnen, die diese Eigentümlichkeit besitzen, ihn so definiert, daß als plastische Masse diejenige bezeichnet wird, welche die von früheren Einwirkungen herrührende Form so lange beibehält, bis neue Einwirkungen sie abändern, und hat so eine ganze Reihe von anderen Körpern mit den Tonen in eine Gattung zusammengebracht. So haben z. B. Wachs, Kitt, Blei schon bei gewöhnlicher Temperatur plastische Eigenschaften, während wieder andere Körper, wie Kupfer, Stahl, Glas erst bei höherer Temperatur, bei Rot- oder Weißglut plastisch werden. Andere Körper, wie Eis z. B., werden unter hohem Druck plastisch. Es ist sogar die Ansicht ausgesprochen worden, daß ein jeder Körper unter gewissen Bedingungen — bei genügend hoher Temperatur, oder entsprechend hohem Druck — mehr oder minder plastisch werde. Wie es auch mit der Richtigkeit dieser mehr oder weniger kühnen Behauptung bestellt sein mag, jedenfalls hat Leppla Recht, wenn er sich gegen die Auffassung wendet, daß die

Bildsamkeit der Tone mit der von anderen Körpern auf eine Stufe gestellt werden kann. So unaufgeklärt die Ursachen der Plastizität auch sind, dennoch weiß man, daß diese Stoffe verschiedenen Ursachen die plastischen Eigenschaften verdanken, und daß die Bedingungen, unter welchen bei diesen Stoffen diese Eigenschaften in Erscheinung treten, ganz andere sind als beim Ton. Bei den Stoffen, wie Wachs etc. werden sie durch Temperaturänderung bezw. Erhöhung herbeigeführt und haften an homogenen Stoffen. Bei den Tonen dagegen, tritt die Eigenschaft der Plastizität durch innige Berührung mit einer Flüssigkeit, mit Wasser, in Erscheinung.

Außerdem hebt Rohland noch hervor, daß den oben erwähnten Stoffen, wie Kitt, Wachs, Glas, Kupfer etc. eine Eigenschaft fehlt, welche in engster Beziehung zur Plastizität steht, nämlich die Trocken- und Feuerschwindung unter regelmäßiger Zusammenziehung, welche nach Aron nach ganz bestimmten Gesetzmäßigkeiten verläuft. Der Begriff der regelmäßigen, nach bestimmten Gesetzen sich vollziehenden Schwindungsfähigkeit muß nach Rohland in den Begriff der Plastizität mit hineingezogen werden. Daß diese Anschauung, meiner Meinung nach, nur mit einer gewissen Beschränkung richtig ist, nämlich wenn der natürlich vorkommende Ton nicht mit einem unplastischen, aber schwindungsfähigen Körper gemengt wird, werde ich im experimentellen Teil zeigen.

Wir sehen, daß es uns an einer wissenschaftlichen, scharf präzisierten Definition des Begriffs „plastisch“ ebenso mangelt, wie an einer solchen des Begriffs „feuerfest“. Während wir aber bei der Feuerfestigkeit wenigstens eine konventionelle, für die Praxis allgemein gültige, Auffassung vom Begriff „feuerfest“ haben, fehlt uns bei der Plastizität selbst eine solche. Die Ursache dessen liegt auf der Hand. Erstens sind die Verhältnisse der Feuerbeständigkeit viel mehr aufgeklärt, als diejenigen der Plastizität, und zweitens haben wir in den Seger-Kegeln, trotz aller Mängel, die diese besitzen, einen ziemlich konstant bleibenden Maßstab für den Vergleich und die Beurteilung der Feuerfestigkeit. Wo eine größere Genauigkeit verlangt wird, können wir das Metallpyrometer, namentlich das Le Chatellier'sche, zur Anwendung bringen und die Feuerbeständigkeit in Temperaturgraden ausdrücken.

Ganz anders ist es mit der Plastizität. Schon bei der Begründung der Ursachen dieser Eigenschaft bewegen wir uns in mehr oder weniger wahrscheinlichen hypothetischen Voraussetzungen, von welchen bis heute noch keine für sich allein das Wesen und die Ursachen der Plastizität voll und ganz begründete; mit der Aufstellung eines ver-

gleichenden Maßstabes aber für diese Eigenschaft ist es noch schlimmer bestellt. So viel uns auch daran liegt, ein absolutes Kriterium für den Plastizitätsgrad eines Tones zu erhalten, so werden wir bei der Besprechung aller möglichen und unmöglichen Versuche, die die Aufstellung eines solchen bezwecken, sehen, daß wir bis heute keine allgemeine und absolut sichere Methode zur direkten Bestimmung des Plastizitätsgrades besitzen.

Welchen chemischen oder physikalischen Eigenschaften mag wohl der Ton seine plastischen Eigenschaften zu verdanken haben?

Es wird schwer fallen, eine in allen Punkten zufriedenstellende Antwort auf diese Frage zu geben und man wird alle über diesen Gegenstand aufgestellten Theorien, oder besser gesagt Hypothesen, einer Kritik unterziehen müssen, um zu sehen, welche sich am meisten mit den uns bekannten Tatsachen deckt. Diese Hypothese wird durch Versuche auf ihre Richtigkeit geprüft werden müssen und auf Grund dieser Ergebnisse werden Schlüsse über die Richtigkeit oder Nichtrichtigkeit der Behauptung gezogen werden müssen. Diesen Weg habe ich bei der Untersuchung über diesen Gegenstand eingeschlagen und will die verschiedenen Ansichten, die über die Ursachen der Plastizität ausgesprochen sind, hier näher beleuchten, um zuletzt auf die zu kommen, welche meinen Untersuchungen zu Grunde gelegt worden ist.

Eine der umfangreichsten und auf sorgfältigen Studien beruhende Arbeit über Plastizität und Schwindung hat Aron im Jahre 1873 geliefert. Nach seiner Ansicht beruht die Plastizität auf der Kugelgestalt der kleinsten Tonteilchen. Zu dieser Ansicht gelangt Aron auf Grund folgender Erwägungen: Die Porenräume, d. h. diejenigen Hohlräume im Ton, die in demselben nach vollständigem Aufhören der Trockenschwindung sich noch vorfinden und deren Volumen aus dem Gesamtwassergehalt des feuchten Tones und dem sogen. Schwindungswasser berechnet wird, sollen bei den verschiedenen von Aron untersuchten Tonen, eine konstante Zahl ergeben, und zwar 35,1 % vom Volumen des Tons betragen.

Diese Zahl ergibt sich für das Verhältnis der Hohlräume engstgelagerter Kugeln von gleichem Durchmesser zum Volumen der Kugeln selber. Diese Theorie von der Kugelgestalt der kleinsten Tonteilchen will Aron durch seine mikroskopischen Untersuchungen verschiedener Tone bei 750facher Vergrößerung bestätigt finden. Auf dieser Theorie weiter bauend, erklärt nun Aron die Plastizität durch die physikalische Erscheinung der Suspension. Dieser zufolge wäre ein plastischer Tonteig als nichts anderes aufzufassen, als eine Wasser-

menge, in welcher sich eine bestimmte Menge Tonteilchen in immerwährender Suspension befindet. Zufolge dem Gesetze der Schwere sollten in einem solchen Teig die Kügelchen allmählich zu Boden sinken und das Wasser nach oben steigen, so daß sich schließlich zwei deutlich geschiedene Schichten bilden. Diese Scheidung ist aber nach Aron bei einem Minimum der Dicke der Wasserschicht zwischen den einzelnen Kügelchen nicht möglich, weil die Kügelchen ein Kapillarsystem bilden, in welchem die Reibung des Wassers der Schwerkraft, die auf die Kügelchen wirkt, entgegenarbeitet. Wäre nun nach Aron die Form der Tonteilchen nicht kugelig, so müßten zwischen denselben bald engere, bald weitere Kanäle entstehen, die eine Störung des Gleichgewichts und ein Absetzen der Tonteilchen hervorrufen würden.

Trotz der feinsinnig durchdachten, auf dem physikalischen Gesetz des Gleichgewichts gegründeten Auffassung, bedarf es keiner längeren Überlegung, um die Haltlosigkeit dieser Hypothese einzusehen. Aron geht von falschen Voraussetzungen aus, indem er seine Hypothese auf der Kugelgestalt der kleinsten Tonteilchen aufbaut, die er im Mikroskop bei 750facher Vergrößerung beobachtet haben will.

Biedermann und Herzfeld untersuchten verschiedene Tone mikroskopisch bei einer linearen Vergrößerung von 800, 1200 und 1800 und konnten nirgends eine kugelige Gestalt wahrnehmen. Selbst der Grünstädter Ton, bei welchem Aron u. a. Tonen die kugelige Gestalt beobachtet haben will, zeigte eine solche nicht. Einige Tone zeigten nach Biedermann und Herzfeld ganz gut begrenzte kristallinische Flächen, andere wieder ganz unregelmäßige, undefinierbare Figuren und äußerst feine Teilchen.

Ebenso zeigt Zschokke auf Grund seiner umfangreichen mikroskopischen Untersuchungen, daß sich ein bestimmter Typus für die Gestalt der Tonpartikelchen nicht ableiten läßt, weil diese polygonale Figuren von allen möglichen Formen zeigen. Hin und wieder kommen wohl Tone vor, deren Einzelindividuen mehr oder weniger rundliche Formen besitzen. Selbst die Korngröße zeigt ein bestimmtes gesetzmäßiges Verhalten, indem manche reine Tonsorten relativ große Korngrößen aufweisen, andere dagegen, auch reine Tone, sich durch geringe Korngrößen auszeichnen.

Auch die Begründung der Plastizität durch die permanente Suspension kann nicht bestehen, obwohl gerade dieser Begriff in den neuesten und sichersten Anschauungen eine große Rolle spielt, da selbst der kollodiale Zustand einer Substanz in letzter Linie nichts

anderes ist, als eine äußerst fein verteilte Suspension.[1]) Die Anschauungen Arons von der „permanenten“ Suspension unterscheiden sich aber ganz wesentlich von denjenigen Foersters und Rohlands über die kolloidal gelösten Substanzen im Tone.

Anders wie Aron, von rein chemischer Seite her, sucht Seger die Ursachen der Plastizität der Tone zu erkennen. Nach ihm ist der Träger der Plastizität die eigentliche Tonsubstanz, die auch durch ihre kugelförmige Gestalt das fettige Anfühlen des Tones hervorruft. Die Bildsamkeit wird durch die Art der Anlagerung der einzelnen Moleküle und Atome untereinander bedingt. Die verschiedene Plastizität der Tone wird durch die molekulare Verschiedenheit der einzelnen Tonpartikelchen erklärt. Abgesehen von der irrigen Annahme der Kugelgestalt der einzelnen Tonteilchen, die sich bei Seger wiederfindet, ist durch die Anschauung und Erklärung Segers eigentlich nicht viel gesagt. Wir haben Tone mit sehr hohem Tonsubstanzgehalt, die relativ sehr wenig plastisch sind, und umgekehrt solche, mit wenig Tonsubstanz, die plastisch sind. Was die Anlagerung der einzelnen Moleküle und Atome betrifft, so ist durch die Seger'sche Anschauung nicht erklärt, in welcher Weise diese die Plastizität bedingt.

Olschewsky sieht die Ursachen der Plastizität in einer porösen, schwammartigen Beschaffenheit der kleinsten Tonteilchen, die bei ihrer unter Druck erfolgten Anlagerung eine Art Verfilzung erleiden. Die Verfilzung erfolgt dadurch, daß die Tonsubstanz infolge der bei der Zerstörung der Mineralien eintretenden Auslaugung einzelner Bestandteile eine porige, zur Verfilzung neigende Beschaffenheit erhält. Die Plastizität selber, die Deformationsfähigkeit, schreibt er einem Überschuß von Wasser zu, welches nicht nur zufolge eines, die Tonpartikelchen durchziehenden, äußerst feinen Kapillarsystems, diese ähnlich wie ein Schwamm mit Wasser sättigt, sondern auch deren Oberfläche umhüllt, sodaß eine Abschwächung der durch die Oberflächenbeschaffenheit bedingten Adhäsionskraft der Tonteilchen eintritt, wodurch eine gegenseitige Verschiebung derselben möglich wird. Die porige, schwammartige Beschaffenheit der Tonteilchen gründet Olschewsky nicht auf direkte Beobachtungen vermittelst Mikroskop, sondern schließt indirekt aus dem Versuche Daubrée's, der Feldspatstücke in einer Trommel unter Wasserzusatz rotieren ließ und einen feinen plastischen Schlamm erhielt, während derselbe Feldspat beim trockenen Reiben ein Pulver gab, das mit Wasser angemacht, keine plastischen Eigenschaften besaß.

[1]) Auf die sich nach Zsigmondy ergebenden feinen Unterschiede zwischen homogen erscheinenden Kolloiden und solchen, die Suspensionen feiner Pulver ähnlich sind, kann hier nicht eingegangen werden.

Infolge der Plastizität der porigen Partikelchen wird durch das eindringende Wasser ein Aufquellen bewirkt, während das zwischen die verfilzten Flächen dringende Wasser eine Verschiebbarkeit der einzelnen Partikelchen im Sinne der Plastizität zuläßt.

Die Anschauung Rösler's, die ich im Anschluß an die von Olschewsky anführe, ist insofern interessant, als sie der letzteren diametral entgegengesetzt ist. Während Olschewsky den Tonpartikelchen eine rauhe, zur Verfilzung neigende Oberflächenbeschaffenheit gibt, damit sie plastisch sind, ist nach Rösler die Plastizität dadurch möglich, daß die Tonteilchen eine glatte Beschaffenheit, und dadurch möglichst wenig Widerstand haben.

Bischof unterscheidet hinsichtlich der Plastizität der Tone zwischen dem Kohäsionsvermögen und Adhäsionsvermögen, oder der anziehenden Kraft der Moleküle untereinander, und der Flächenanziehung zu anderen Körpern. Bei den Tonen, welche man bei großer Plastizität in den Händen kneten kann, ohne ein erhebliches Anhaften oder Kleben zu bemerken, ist die Anziehung der Massenteilchen untereinander größer, bei den anderen, schmierigen, wird diese durch die Flächenanziehung bekämpft. Im übrigen schreibt Bischof, wie Seger, die Eigenschaft der Plastizität dem wasserhaltigen Tonerdesilikat zu.

Schon aus den oben angeführten Ansichten kann man erkennen, daß das Wesen der Plastizität, infolge seines ziemlich verborgenen Ursprungs zu den verschiedensten Deutungen und Auslegungen Veranlassung gegeben hat. Aber all' die angegebenen Ursachen vermögen nicht das Wesen der Plastizität zu ergründen und haften an Äußerlichkeiten, indem sie noch zudem, wie Rohland sagt, statt im Sinne des Kausalitätsgesetzes nach den Ursachen einer Eigenschaft von Stoffen zu suchen, völlig unbekannte Attribute der Materie zuschreiben und diese zur Erklärung heranziehen.

Von den vielen Forschern, die das Wesen der Plastizität zu ergründen versuchten, verdient auch Zschokke erwähnt zu werden, obwohl, wie wir später sehen werden, sein Verdienst mehr auf dem Gebiete der Bestimmung des Plastizitätsgrades eines Tones liegt.

Zschokke beschäftigt sich erst eingehend mit der Frage, ob die äußere Form der Tonteilchen einen sicheren Anhaltspunkt zur Erklärung der Ursachen der Plastizität abgibt und kommt auf Grund eingehender mikroskopischer Studien zum Schluß, daß solches nicht der Fall ist, weil das mikroskopische Bild eines Tones unregelmäßige, bald mehr rundliche, bald mehr eckige Formen zeigt, im vergrößerten Maßstabe am ehesten mit den Gesteinsformen eines Trümmerfeldes im

Gebirge, oder einem abgeschliffenen Flußkies vergleichbar. Zschokke sieht den Grund der Plastizität oder die dieselbe bedingende Wassersaugkraft in einer spezifisch-chemischen Eigenschaft der Tonsubstanz. Diese Eigenschaft soll in einer Affinität der Tonsubstanz zum Wasser, ähnlich wie die des Chlorkalciums oder der Schwefelsäure zu diesem bestehen. Dabei beruft sich Zschokke auf Aron, welcher Tone erwähnt, die bis 30 % Wasser aus der Luft zu absorbieren imstande sind.

Auch Bischof hat bei seinen bei 110 ° C getrockneten Normaltonen eine Absorptionsfähigkeit bis 10,73 % Wasser festgestellt. Sehr wohl möglich ist auch nach Zschokke, daß mit der Wasseraufnahme eine oberflächliche Veränderung der Tonpartikelchen Hand in Hand geht, daß sie eine gelatinöse Beschaffenheit annehmen. Ist aber die Oberfläche der Tonkörner bis auf eine gewisse Tiefe erweicht, so werden sie auch deformierbar und lagern sich unter Druck aneinander, woraus sich sowohl die hohe Härte des noch feuchten, als auch des lufttrockenen, fetten Tones erklären würde. Die Ursache der Plastizität steht also im engen Zusammenhang mit der starken Wasserbindefähigkeit der Tonsubstanz und dem innigen und zähen gegenseitigen Attraktionsverhältnis zwischen dieser letzteren und dem Mischwasser.

Einen weiteren Einfluß auf die Plastizität der Tone schreibt Zschokke, wie es übrigens die meisten anderen Forscher auch tuen, der Korngröße der Tonsubstanz zu.

Obwohl Zschokke sehr wertvolle Arbeiten über den Gegenstand der Plastizität der Tone geliefert hat, so beziehen sich dieselben meist auf dis physikalisch-technische Seite derselben, nämlich auf das Verfahren, den Plastizitätsgrad eines Tones zu messen. Seine Anschauung über die Ursachen der Plastizität sind eine Anlehnung an die von Johnson und Blake, die ohne wesentlichen Unterschied dasselbe annahmen.

Einen neuen, originellen Gesichtspunkt bietet die Anschauung Kosmanns. Diese geht dahin, die Ursachen der Plastizität ausschließlich in der Hydratisation des Minerals zu suchen. Zu dieser Ansicht gelangt Kosmann auf Grund folgender Erwägungen: Der Ton als Produkt chemischer Zersetzung und mechanischer Differenziierung ist in seiner Substanz aus Molekülen in feinster Zerteilung zusammengesetzt. Das normale Tonerdesilikat Al_2O_3, 2 SiO_2, 2 H_2O ist als solches überall, im plastischesten Braunkohlenton, wie im unplastischesten Kaolin, im trockenen Zustande selbst unplastisch. Sobald aber der Ton mit Wasser zusammenkommt, so saugt er dasselbe begierig auf,

zerfällt bei dieser Wasseraufnahme und bildet einen bildsamen Brei, Dieses Wasseraufsaugen ist keine Folge der Porosität, denn eine solche könnte nicht den rapiden Zerfall und die augenscheinliche Aufblähung der Substanz zur Folge haben; es nehmen vielmehr die Moleküle das Wasser auf, erfahren dadurch eine Volumvermehrung und Sprengung ihres Zusammenhanges. Das Anrühren des Tons mit Wasser besteht nicht in einer mechanischen Durchtränkung der Substanz, sondern es findet eine chemische Verbindung des Wassers mit dem Tone statt und dadurch auf Grund des hydrochemischen Gesetzes eine molekulare Umlagerung desselben. Ebenso wie es drei Modifikationen der hydratischen Tonerde gibt, nämlich die Verbindungen

$$Al_2O_3;\ Al_2O,\ O_2;\ Al_2O_2,\ O,$$

die sich mit 3, 2 oder 1 Molekül Wasser verbinden, gibt es auch diesen entsprechende Silikate:

$$Al_2O_3 + 3\,SiO_2 = Al_2Si_3O_9$$
$$Al_2O,\ O_2 + 2\,SiO_2 = Al_2O,\ Si_2O_6$$
$$Al_2O_2,\ O + SiO_2 = Al_2O_2,\ SiO_3$$

und da es zwei Modifikationen der SiO_2 auf Grund der verschiedenen Stufen der Hydratisation gibt, nämlich

$$2\text{wertig}\ SiO,O + H_2O = SiO(OH)_2 \text{ und}$$
$$4\ \text{„}\ \ Si,O_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$$

so werden verschiedene Verbindungen von verschiedenem Molekulargewicht entstehen, je nachdem die SiO_2 mehr oder weniger Wasser aufnehmen wird. Die durch Lagern in feuchten Kellern geförderte Plastizität ist dadurch zu erklären, daß der Ton sich immer höher und höher hydratisiert. Dr. Kosmann bemerkt einleitend, daß seiner Anschauung entgegengehalten wurde, daß neben der Wasseraufnahme noch andere physikalische Eigenschaften oder Bedingungen in dem Zerfall kleinster Teilchen mitwirken müssen. Der Rückzug dieser Meinung, sagt Kosmann, auf nicht näher zu kennzeichnende oder erklärbare Umstände, bildet einen Rest, welcher diese Ansichten des wissenschaftlichen Ansehens beraubt. Ich glaube nicht, daß das die einzigen Einwände sind, die sich gegen die Kosmann'sche Anschauung erheben lassen. Kosmann sagt in seinen Ausführungen, daß die Hydratisation sich soweit erstreckt, bis die Verbindung

$$Al_2O,\ Si_2(OH)_{12} = Al_2Si_2O(OH)_{12}$$

mit dem Molekulargewicht 331 entstanden ist. Verbindet sich das Wasser mit der SiO_2 so rapid, wie Dr. Kosmann es annimmt, so müßte die Sättigungsgrenze bald eintreten und mit dieser auch die höchste Plastizität. Das Lagern in feuchten Kellern hätte von diesem Augenblick an keinen Zweck mehr. Wie wir wissen, nimmt aber die

Plastizität mit längerem Lagern immer mehr und mehr zu. Das jahrelange Lagern bei den Chinesen, so viel Fabelhaftes dabei auch sein möge, verleiht dem Ton plastische Eigenschaften, wie sie sonst unerreicht sind. Da es nach Kosmann außerdem die Tonsubstanz ist, die sich höher zu hydratisieren befähigt ist, weil sie aus Tonerde und Kieselsäure, also den Komponenten besteht, welche Wasser binden, so müßte die Plastizität direkt proportional dem Gehalt an Tonsubstanz sein, was, wie bereits konstatiert, nicht der Fall ist. Weiter sollte man noch annehmen, daß die unplastischen Kaoline in noch höherem Maße die Eigenschaften besitzen müssen, sich höher zu hydratisieren und dadurch plastisch zu werden, weil sie doch am meisten den Bedingungen entsprechen, die Dr. Kosmann verlangt, nämlich, daß sie noch am meisten den mineralischen Charakter besitzen und hauptsächlich aus Tonerde und Kieselsäure, den einer höheren Hydratisierung fähigen Substanzen, bestehen.[1])

Etwas wesentlich anderes als die bisher angeführten, bieten diejenigen Anschauungen über die Plastizität der Tone, die die Ursache dieser im Gehalt an Mikroorganismen sehen, oder diese auf die Tätigkeit von Bakterien zurückführen. Von der Tatsache ausgehend, daß man in der Praxis schon lange bevor man an eine wissenschaftliche Begründung der Plastizität dachte, von der Eigentümlichkeit des Tones Gebrauch machte, beim Lagern in feuchten Kellern oder Gruben an Bildsamkeit zuzunehmen, nimmt Bock gestützt auf mikroskopische Ergebnisse Vogtherrs an, daß die Plastizität auf dem Vorhandensein von organischen Fermenten, Bakterien und Fäulniserregern beruht, die in jeder Tongrube massenhaft vorhanden sind und durch das Verfaulen animalischer und vegetabilischer Rückstände sich während des Maukens vermehren, resp. entstehen. Diese wirken nach Bock als Schmiermittel zwischen den einzelnen Tonmolekülen und vergrößern in Verbindung mit dem Aufquellen derselben durch die Hydratisation die Plastizität. Die Beweise, die Bock zur Bekräftigung seiner Ansehauung anführt, sind meist indirekte, indem er auf mehrere Fälle aus der Praxis hinweist, wo durch künstliche Trocknung die plastischen Eigenschaften sonst sehr plastischer Tone zerstört wurden. Daraus folgt, daß die Bestandteile im Ton, die die Plastizität bedingen, nur existenzfähig sind bis zu einer bestimmten Temperaturgrenze und diese

[1]) Nach neuesten Untersuchungen von van Bemmelen (Zsigmondy S. 23) sind selbst die Verbindungen $Al_2(OH)6$, $Fe_2(OH)6$, $Cr_2(OH)6$ nicht als chemische Hydrate anzusehen, sondern als sogen. Absorptionsverbindungen der betreffenden Oxyde mit Wasser, denen keine bestimmte Formel zukommt.

liegt bei etwa 150 ° C, weil bei dieser Temperatur selbst die von den bei 70—100 ° C abgestorbenen Bakterien zurückgelassenen, fortpflanzungsfähigen Sporen absterben. Zur Bestätigung seiner Anschauung hat Bock einige Tonproben bakteriologisch untersuchen lassen und das Ergebnis war, daß sich in drei gelagerten Proben Reinkulturen herstellen ließen, während in einer vierten Probe, die bei 190 ° C getrocknet wurde, keine Spur von Bakterien vorhanden war.

Bock weist auf ein merkwürdiges Zusammentreffen der Ereignisse hin, die gleichzeitig auch als kräftige Stütze für seine Behauptung dient. In der deutschen Töpfer- und Ziegler-Zeitung erschien ein Bericht über einen in Amerika von Edward C. Stover gehaltenen Vortrag: „Die Fortpflanzung der Bakterien als Ursache der Plastizität des Tons". Stover sagt darin, die Verbesserung des Tons beim Lagern ist auf das Wachstum von Bakterien zurückzuführen. Als der im Ton am häufigsten vorkommende Bazillus wird der schweflige Proteus genannt. Nach Stover kann die Gärung einer frischen Masse, die sonst 6—12 Wochen dauert, in zwei bis vier Wochen beendet sein, wenn man die Masse künstlich mit Bakterien impft.

Vogtherr schließt sich der Meinung Bocks an und meint auch, daß im Tone unbedingt Bakterien sein müssen. Die Bedingung für die Entstehung dieser einfachen Lebewesen war gegeben, als auf der Erde das Wasser verdunstete und aus dem Stickstoff der Luft sich Ammonium-Salze bilden konnten. Da Kohlensäure in großer Menge vorhanden war, so war die Grundlage für die Nahrung dieser Lebewesen gegeben. Vogtherr geht einen Schritt weiter und nimmt an, daß die Bildung des Tons aus dem Feldspat nicht allein die Wirkung der Atmosphärilien ist, und daß nicht bloß Kohlensäure, Wasser und Sauerstoff das zersetzende Moment gewesen sind, sondern daß auch dieses von den Bakterien bewirkt worden ist. Der Plastizität kommt noch zu gut, daß viele Bakterien die Eigenschaft haben, sich zu hautartigen Gebilden zu vereinigen, welche durch eine zähe Masse verstrickt und verbunden ist.

Interessant ist die Behauptung Vogtherrs, daß die alkalische Reaktion der Tonmasse beim Mauken günstig ist für die Erhöhung der Plastizität. Es bilden sich durch die Tätigkeit der Bakterien Alkalien, die den Ton weiter zersetzen. Während also Seger und Rohland, wie aus dem Folgenden ersichtlich sein wird, annehmen, daß ein Zusatz von Alkalien, nach Rohland solchen Stoffen, die in wässeriger Lösung Hydroxyl-Ionen enthalten, die Plastizität herabmindert und diese beim Mauken dadurch verhindert wird, daß infolge

saurer Gährung die Wirkung der Hydroxyl-Ionen paralysiert wird, nimmt Vogtherr, und mit ihm übrigens auch Foerster, das Gegenteil an.

Dr. Hecht hat Vogtherr entgegengehalten, daß die Bakterien sich doch, wie aus den Ausführungen Vogtherrs folgt, in alkalischer Lösung erst recht wohl fühlen müssen, während es eine bekannte Tatsache ist, daß in der Porzellanindustrie durch Zugabe einer geringen Menge von Soda oder Pottasche zur Porzellanmasse diese völlig unplastisch wird.

Man wird, wenn man den Ursachen der Plastizität auf den Grund gehen will, die Anschauung Bocks und anderer Forscher, die den Bakterien eine große Rolle bei der Schaffung der plastischen Eigenschaften der Tone zuschreiben, nicht so ohne weiteres von der Hand weisen dürfen. Ob es die Bakterien als solche sind, die als Lebewesen wirkend, dem Ton plastische Eigenschaften verleihen, oder ob es die kolloidale Lösung ist, welche die Bakterien und Fermente beim Gähren bilden und auch nach dem Absterben zurücklassen, soll weiter, bei der Besprechung der Rohland'schen Theorie näher ausgeführt werden. Daß in der Annahme Bocks von den Bakterien nicht all' diejenigen Erscheinungen ohne Rest aufgehen, die wir immer dort beobachten, wo wir mit der Plastizität in Berührung kommen, zeigt, daß diese nicht als hauptsächlicher Faktor in Betracht kommt. Die indirekten Beweise Bocks, daß mit der künstlichen Trocknung, also mit der Erhitzung über eine bestimmte Temperatur hinaus, die Plastizität verloren geht, können noch keinen Zusammenhang zwischen Bakterien und Plastizität beweisen. Die Abnahme der Plastizität beim künstlichen Trocknen kann, meiner Meinung nach, etwas anderes zur Ursache haben, als das Absterben der Bakterien, was ich an Hand meiner Versuche im experimentellen Teil näher erörtern will.

Jedenfalls sind die Ausführungen Bocks wertvoll, weil diese die Aufmerksamkeit auf ein Gebiet lenken, auf welchem in der Praxis, auf der Theorie Rohlands fußend, künstlich die Plastizität erhöht werden kann, indem kolloidale Fermente, deren Beschaffung nicht mit solchen technischen und pekuniären Schwierigkeiten verknüpft ist, wie die der anorganischen Kolloïde, dem Ton beim Lagern zugegeben werden wird.

Ich komme nun schließlich auf die Ansicht über die Ursachen der Plastizität zu sprechen, die von allen angeführten den kleinsten Rest all' der Tatsachen und Erscheinungen, die mit der Plastizität Hand in Hand gehen, unaufgeklärt läßt, und die, wie keine andere, imstande ist, die Frage nach den Ursachen der Plastizität allseitig und

mit wissenschaftlicher Begründung zu beantworten. Es ist dies die Theorie Dr. P. Rohlands, deren Grundidee zum Ausgangspunkt vorliegender Arbeit gedient hat. Es sei mir daher gestattet, etwas ausführlicher auf diese einzugehen.

Bekanntlich unterscheidet man unter den chemischen Stoffen Kristalloïde und Kolloïde. Kristalloïde nennt man diejenigen kristallisierbaren Substanzen, die in Lösung leicht durch Membranen diffundieren, gegenüber den Kolloïden, die ein solches Diffusionsvermögen nicht besitzen. Sie unterscheiden sich noch ferner dadurch voneinander, daß die Kolloïde eine unbestimmte Löslichkeit gegen Wasser, einen sehr geringen osmotischen Druck und eine ebenso geringe Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung besitzen. Die Definition einer kolloïdalen Lösung steht noch nicht ganz fest. Nach den einen unterscheidet sich eine kolloïdale Lösung von der einer kristalloïden nur dadurch, daß erstere dieselben Eigenschaften, nur in viel geringerem Grade als die andere besitzt, also immerhin als wirkliche Lösung aufgefaßt werden muß, während sie nach anderen nur als Emulsion, und zwar als Suspension ultramikroskopisch feinster Teilchen zu betrachten ist. Zu solchen kolloïdalen Stoffen, die mit Wasser kolloïdale Lösungen bilden, gehören Tonerdehydrat, Kieselsäurehydrat, Eisenoxydhydrat, ferner organische Stoffe, wie Stärkemehl, Dextrin, Eiweiß und Leim. Alle diese Stoffe haben außer den aufgezählten Eigenschaften noch diejenigen, welche dem Plastizitätsbegriff eigentümlich sind, vorzüglich diejenigen der Bildsamkeit und des Schwindens beim Trocknen.

Kolloïdale Lösungen können sich bilden entweder durch die Hydrolysationsenergie des Wassers, durch Katalyse oder auch Alkoholyse. Rohland, der sich eingehend mit den geologischen Reaktionen beschäftigt hat, hat festgestellt, daß die in der Natur vorkommenden, als Mineralien bekannte Komplexsilikate, wie Orthoklas, Albit, Anorthit, Oligoklas, Labradorit etc., der Hydrolysationsenergie des Wassers unterworfen sind, durch welche sie hydrolytisch dissoziiert werden und dadurch hydrolytisch abgespaltene kolloïdale Lösungen bilden, auf welchen das Eintreten plastischer Eigenschaften beruht. Die Ursache dieser hydrolytischen Spaltung ist darin zu suchen, daß die Kieselsäure eine äußerst schwach dissoziierte Säure ist. Das Wasser muß infolge seiner, wenn auch sehr geringen Ionenspaltung die Löslichkeit dieser Silikate vermehren, indem die Wasserstoff-Ionen des Wassers die Kieselsäure-Ionen addieren, um nichtdissoziierte Kieselsäure zu bilden, während gleichzeitig die Konzentration der Hydroxyl-Ionen wächst.

Durch die hydrolytische Wirkung des Wassers werden also Stoffe kolloïdaler Natur erzeugt, die nebst den anderen, gleich zu be-

sprechenden Bedingungen ausschlaggebend sind für die plastischen Eigenschaften des Tones. Rohland sagt auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen über das Faulen des Tones, in Bezug auf die Ursachen der Plastizität, daß solchen Stoffen, welche kolloïdale Lösungen mit dem Wasser zu bilden vermögen, auch die Eigenschaft der Plastizität mehr oder weniger zukommt. Im Besonderen sind es die Ton- und Porzellanmassen, die Kolloïdstoffe, teils anorganischer, teils organischer Natur enthalten, und die eigentümliche Vereinigung dieser Stoffe im gelösten Zustande in Wasser mit der eigentlichen Tonsubstanz ist als die Ursache der Plastizität aufzufassen.

Bezeichnet man nach Rohland mit N die in den Tonen vorhandene aktive Masse, welche alle Stoffe kolloïdaler Natur in den Tonen umfaßt, während M die inaktive Menge, unzersetztes Aluminiumsilikat, Magerungsmittel etc. ausdrückt, so kann durch den Quotienten $\frac{N}{M}$ der Plastizitätsgrad ausgedrückt werden.

Eine zweite Ursache der Plastizität ist ferner die Tatsache, daß eine Gerinnung (Pektisation, Koagulation) der kolloïdal gelösten Stoffe in den Tonen durch katalytische Substanzen beschleunigt werden kann. Ein solcher Katalysator sind für die Tone besonders, und in dauernder Weise, die Wasserstoff-Ionen und der Vorgang ist derselbe, wie bei der Koagulation kolloïdal gelöster Substanzen überhaupt. In Übereinstimmung mit diesem Vorgang erfolgt auch bei den Tonen die Gerinnungsgeschwindigkeit proportional der Konzentration des positiven Katalysators.

Um einen Ton plastisch zu machen, müssen daher folgende Bedingungen realisiert werden: es müssen anorganische oder organische Kolloïdstoffe in den Tonmassen vorhanden sein; sie müssen mit gewöhnlichem Wasser und zugleich mit der Luft in Berührung stehen, dann tritt der Vorgang ein, dessen Folge eine Erhöhung der Plastizität ist; die durch die Hydrolysationsenergie des Wassers entstandenen Hydroxyl-Ionen, der mit den Tonmassen in Berührung stehenden Lösungen werden, infolge saurer Gährung, die durch aus dem Wasser oder der Luft stammenden Fermente oder Bakterien eingetreten ist, neutralisiert; es treten Wasserstoff-Ionen im Überschuß auf, welche die Koagulation der kolloïdalen Lösungen und somit den Plastizitätseintritt beschleunigen.

Ich komme an dieser Stelle auf die Anschauung Bocks zurück, bei dem die Bakterien, infolge ihrer schleimigen und schmierigen Beschaffenheit, die direkte Ursache der Plastizität sind. Bei Rohland spielen die Bakterien die Rolle eines vermittelnden Agens, indem sie die Stelle einer Säure vertreten und durch ihre Gährung saure Reaktion

hervorrufen, durch welche die Hydroxyl-Ionen neutralisiert werden und die Wasserstoff-Ionen ihre aktive Wirkung der Koagulation ausüben können. Die Bakterien werden immer dort auftreten, wo sie im Ton einen Nährboden finden werden, und das wird fast immer, wenn nicht immer der Fall sein; alleinige Bedingung zur Erhöhung der Plastizität sind sie aber nicht; weil im Tone anorganische kolloïdale Substanzen in großer Menge vorhanden sein können, deren Koagulation durch die Wasserstoff-Ionen erfolgt und die schädliche alkalische Reaktion durch geringe Mengen von Säuren, wie Essigsäure, beseitigt wird.

Sind organische Kolloïde im Ton vorhanden und haben wir in den eintretenden Bakterien einen natürlichen Neutralisator, — um desto besser, aber diese sind nicht, wie Bock annimmt, durch ihren Lebensprozeß die Ursache der Plastizität, sondern der kolloïdale Zustand der im Ton, zugleich mit den kolloïdalen Substanzen anorganischer Natur, enthaltenen Bakterien, sowie auch sonstigen organischen Kolloïden ist es, der die Plastizität bedingt.

Es besteht insofern ein Zusammenhang zwischen den Anschauungen Rohlands und Bocks, als nach Bredig und Berneck alle organische Fermente kolloïdalen Charakter haben, jedenfalls ist aber die Auffassung Bocks eine ganz andere als die Rohlands, was schon seine Beweisführung zeigt. Wie ich schon einmal erwähnte, ist diese Beweisführung, daß durch künstliche Trocknung die plastischen Eigenschaften vermindert werden, was auf die zerstörende Wirkung der Temperatur auf das Leben der Bakterien zurückzuführen ist, wenig stichhaltig. Bock gibt ja selbst zu, daß die Bakterien bei einer Temperatur von 70—100 ^{0} absterben und bei 150 ^{0} selbst die zurückgelassenen Sporen sich nicht mehr halten können. Wäre die Plastizität an das Leben der Bakterien gebunden, wie käme es denn, daß die Tone, wie bekannt, ihre Plastizität vollständig erst bei einer Temperatur von S. K. 022—021 (590 ^{0} — 620 ^{0}) einbüßen. Es muß also doch ein anderer Faktor mitsprechen, der in den Behauptungen Bocks nicht mit aufgenommen ist.

Zu den verschiedenen Umständen, die den kolloïdalen Zustand beeinflussen können, gehören: Elektrolyt-Zusatz, Temperatur, Oberflächenentwickelung, Absorption fremder Stoffe etc. Die Empfindlichkeit gegen diese Einflüsse ist auch bei den Tonen vorhanden, so zum Beispiel gegen Temperatur, wie wiederholt besprochen, gegen Elektrolyt-Zusatz, wie das die von Seger zuerst unternommenen, von Foerster und Rohland erweiterten Versuche zeigten.

Eine weitere bekannte Erscheinung, nämlich die der Wassersteife,

sowie auch die Tatsache, daß sich die fetten, hochplastischen Tone nur schwer homogenisieren lassen, finden auf der Basis der Rohland-schen Theorie eine passende Erklärung. Die in den Tonen vorhandenen kolloïdalen Stoffe gehören, wenn sie koaguliert sind, zu der Gattung der Gelen, zu denen z. B. auch die koagulierte SiO_2 zu rechnen ist, die durch Zusatz weiterer Wassermengen nicht mehr aufgelöst werden, einer ferneren Wasseraufnahme nicht mehr fähig sind. Dieser Zustand (Wassersteife) wird erreicht, sobald die Tone soviel Wasser aufgenommen haben, als zur Lösung ihrer Kolloïdalsubstanzen und zur Bildung ihrer Kolloïdallösungen notwendig ist, und deren Koagulation mit geringer Geschwindigkeit von selbst, oder mit größerer unter der Beeinflussung positiver Katalysatoren stattgefunden hat. Ferner haben Gele die merkwürdige Eigenschaft, daß sie kristalloïde Stoffe aufzunehmen und zu lösen imstande sind, aber nichts mehr von einem zweiten Kolloïdstoffe. Es müssen daher auch tonige Membranen die Eigenschaft der Halbdurchlässigkeit haben, indem sie die gelösten Kristalloïde hindurchpassieren lassen, die gelösten Kolloïde aber zurückhalten. Für den Entstehungs- und Entwickelungsprozeß der Tone scheint dieser Moment von Bedeutung zu sein; so lange nämlich noch kolloïdal gelöste Stoffe in den Tonen vorhanden waren, konnten solche derselben Art von ihnen aufgenommen und homogen vermischt werden, wie das auch der Versuch zeigte: frisch mit Wasser angerührte, nicht allzu plastische Tone ließen die kolloïdale Lösung von Eisenoxydhydrat in Zuckerlösung hindurchdiffundieren. Diese Fähigkeit hatte aber ihre Grenzen erreicht, sobald auch durch die zugleich diffusionsfähigen Kristalloïde die Koagulation der kolloïdal gelösten Stoffe erfolgt war, wodurch auch der Plastizitätsgrad der Tone wesentlich erhöht wurde. Aus dem gleichen Verhalten der Kolloïde und der Tone den kolloïdal gelösten Substanzen gegenüber, folgt zunächst, daß in den Tonen Kolloïdstoffe vorhanden sein müssen; nun sind kolloïdale und plastische Eigenschaften ursächlich miteinander verbunden, wie das an zahlreichen Stoffen erwiesen ist. Folglich muß bei den Tonen die Fähigkeit der Plastizität in engster Beziehung mit dem Vorhandensein von Kolloïdstoffen stehen. In einem Zustand, der dem vorhin beschriebenen gleich oder ähnlich ist, befinden sich auch die Kolloïdstoffe von hochplastischen Tonen, welche die Eigenschaft der Wassersteife besitzen und andere weniger plastische Tone nicht aufzunehmen vermögen. Während plastische Tone, deren Kolloïdstoffe noch nicht vollständig koaguliert sind, mit anderen, die sich in dem gleichen Stadium befinden, homogen vermischt werden können, ist bei solchen Tonen, in denen die Pektisation der kolloïdal gelösten Stoffe

schon vollendet ist, die Möglichkeit ausgeschlossen, daß sie andere Kolloïde aufnehmen und mit weniger plastischen Tonen homogenisiert werden können.

Wir haben hier, wie wir sehen, für zwei bekannte Erscheinungen eine theoretische Begründung, die in keinem Widerspruch mit den uns bekannten Tatsachen steht und die keine der uns bekannten Anschauungen über die Plastizität der Tone in so erschöpfender Weise erklärt. Auf Veranlassung Rohlands hat Dr. Koerner Versuche angestellt, die noch weitere Aufklärungen und Bestätigungen der Rohland'schen Theorie ergaben, nämlich, daß Tonmassen bei längerer Berührung mit Wasser kolloïdal gelöste Stoffe, in erster Linie Kieselsäure abscheiden.

Wir haben Ansichten über die Plastizität kennen gelernt, die die Ursache derselben in der eigentlichen Tonsubstanz sahen. Daß diese, ebenso wenig wie die anderen, die Frage beantworten konnten, warum die Kaoline, die in Bezug auf ihren Tonsubstanz-Gehalt ideal sind, so selten plastisch sind, ist selbstverständlich.

Nach Rohland würde ein Idealkaolin, der genau der Zusammensetzung Al_2O_3, $2\,SiO_2$, $2\,H_2O$ entspräche, der hydrolysierenden Kraft des Wassers energischen Widerstand leisten, im Gegensatz zu anderen Silikaten. Ein solcher würde, da er kristallinisch wäre, nicht die Eigenschaft besitzen, mit Wasser kolloïdale Lösungen zu bilden und plastische Eigenschaften wären bei einem solchen Kaolin überhaupt ausgeschlossen. Von diesen Betrachtungen ausgehend, erklärt sich die mehr oder weniger geringe Plastizität der Kaoline.

In einer Dissertation von Lucas, die Rohland anführt, wird durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, daß im Tone kolloïdale Substanzen vorhanden sind.

Das ganze Verhalten des plastischen Tones beim Anrühren mit Wasser, beim Entfernen desselben, bei der Berührung mit Wasserdampf, und das große Absorptionsvermögen gleicht dem der kolloïdalen Stoffe, Gallerten. Spring wies nach, daß das Volumen des gequollenen Tones kleiner ist, als sein ursprüngliches Volumen plus dem der aufgenommenen Flüssigkeit. Dasselbe Phänomen hat Quincke an kolloïdalen Stoffen beobachtet. Es ist also die Wasseraufnahme der Tone mit einer Kontraktion verbunden, die Wärme entwickelt und auf Grund dieser Erscheinung, gestützt auf dem Maupertius'schen Gesetz erklärt Rohland die Tatsache, daß die Tone beim Lagern in kühlen Kellern an Plastizität gewinnen. Nach diesem Gesetz muß, da die Wasseraufnahme der Tone, infolge der dabei stattfindenden Kontraktion, mit einer Wärmeentwicklung verbunden ist, bei Temperatur-

erniedrigung der Quellungsgrad der Tone zunehmen und mit diesem die Plastizität.

Rohland faßt die ermittelten Ursachen der Plastizität zu drei Arten zusammen: 1) formelle, 2) entstehungsgeschichtliche und 3) materielle.

Zu der ersten Art gehören: die geringe Größe und abgerundete Form der Tonteilchen und ihre leichte Spaltbarkeit. Zur zweiten: die geringe Härte und Eigengewicht. Von Bedeutung ist die Bindung des Wassers durch Tonerde und Kieselsäure, welches in der charakteristischen Vereinigung mit diesen beiden Stoffen, die eine Ausnahmestellung zu den übrigen Silikaten inne hat, eine große Rolle bei der Erlangung der plastischen Eigenschaften spielt. Die wichtigsten Ursachen sind die materiellen: als Ursachen der Plastizität sind die durch hydrolytische Spaltung des Wassers entstandenen kolloïdalen anorganischen Stoffe anzusehen, in Verbindung mit schleimigen, jedenfalls auch kolloïdalen, organischen Bestandteilen. Die Beweise für diese Behauptungen sind der weitgehendste Parallelismus zwischen Tonmassen und Kolloïden, wie sie im Vorhergehenden beschrieben sind.

Wir haben nun gesehen, daß diese Theorie für die meisten Erscheinungen, die mit dem Begriff der Plastizität verbunden sind, eine wissenschaftlich begründete, aus dem Prinzip logisch folgende Erklärung hat, und ich werde im experimentellen Teil zeigen, inwieweit diese mit den Ergebnissen meiner Untersuchungen zusammenfällt.

KAPITEL III.

Methoden und Vorrichtungen zur Bestimmung des Plastizitätsgrades eines Tones.

Wissenschaftliche Untersuchungen über die Plastizität werden so lange mit großen Schwierigkeiten verbunden sein und an Mangel an Exaktheit kranken, so lange es keine genaue, wissenschaftlich unanfechtbare, direkte Methode zur Bestimmung derselben geben wird.

Die Wichtigkeit einer solchen allgemein gültigen Methode und Apparatur, die uns gestatten würde, verschiedene Tone in Bezug auf Plastizität untereinander zu vergleichen, oder ein und denselben Ton bei künstlicher Erhöhung der Plastizität zu untersuchen, ist so groß, daß ich an dieser Stelle auch kurz auf diese rein technische Seite der Plastizitätsuntersuchungen eingehen will. Um eine Systematik der verschiedenen Methoden zu erhalten, die den Zweck haben, den Plastizitätsgrad eines Tones zu bestimmen, teile ich diese in:

1) direkte Methoden zur Bestimmung der Plastizität
2) indirekte „ „ „ „ „

Als direkte Methoden betrachte ich diejenigen, welche beabsichtigen, durch irgend eine äußere Krafteinwirkung eine Deformation, ein Verschieben der Moleküle des Tones im Zustande der Normallkonsistenz hervorzurufen. Alle Methoden, die den Ton im lufttrocknen Zustande verwenden, betrachte ich dagegen als indirekte, weil der Ton in diesem Zustande nicht plastisch ist und diese den Zweck haben, aus einer Erscheinung, die — soweit dieses bekannt ist — mit der Plastizität Hand in Hand geht, auf diese zu schließen.

Von den Forschern, die sich damit befaßt haben, Vorrichtungen zum Messen der Plastizität zu konstruieren, kommt vor allen Zschokke in Betracht. Seine Versuche auf diesem Gebiete sind sehr umfangreich. Zschokke sucht erst den Vorgang, der beim Beanspruchen der Körper durch irgend eine Kraft vorgeht, auf Grund der Rejto'schen Theorie wissenschaftlich zu erklären. Rejto gibt für die drei Hauptgruppen von Materialien: spröde, zähe und bildsame, besondere Definitionen, unter Berücksichtigung der inneren Reibung, auf die hier näher einzugehen, zu weit führen würde.

Es ergibt sich aus den Ausführungen, daß bei der Beanspruchung auf Zug die äußere Reißkraft die innere Reibung zu überwinden hat. Wenn man den wechselnden Wert der äußeren Kraft und deren Weg, d. h. die Dehnung des Stabes graphisch darstellt, so bedeutet die Kraftlinie auch das Gesetz der Veränderung der gesamten inneren Reibung und die Fläche des Schaubildes die gesamte innere Reibungsarbeit.

Von einem hochplastischen Ton in der landläufigen Bedeutung des Wortes gesprochen, verlangt man nach Zschokke, daß er sich ohne Veränderung seines Zusammenhanges weitgehendst deformieren lasse, ferner, daß die geformten Gegenstände im feuchten Zustand die Form halten; schließlich ein gewisses Maß von Klebrigkeit oder Haftvermögen, welches gestattet, getrennte Stücke unter Anwendung von Druck zu einem homogenen Ganzen zu vereinigen. Es ergibt sich daraus, daß die Plastizität kein einfacher physikalischer Begriff, sondern eine komplexe Eigenschaft ist.

Ich übergehe hier die mathematisch-theoretischen Ausführungen Zschokkes über die zur Deformation nötige Kraft und ihre graphische Darstellung durch Diagramme. Von den Versuchen Zchokke's den Plastizitätsgrad eines Tones zu messen, ist vor allen Dingen der „Stauchversuch" zu erwähnen.

Zu diesem Zweck wurden aus dem gut homogenisierten Ton im Zustande der Normalkonsistenz mittels eines Kreiskalibers zylindrische

Probekörper von 60 mm Höhe und 30 mm Durchmesser erzeugt. Diese wurden unverweilt zwischen die Druckplatten einer Amsler-schen 2 Tons-Presse bis zum Eintritt der Rißbildung gestaucht und das Maß der Stauchung aus der Formel

$$S = \frac{h - h_1}{h} 100$$

berechnet, wobei h die ursprüngliche Höhe, h_1 die Höhe des zusammengedrückten Zylinders ist.

Trotz der Erwartungen ergab sich, wie Zschokke sagt, aus einer Statistik von über 200 Versuchen, daß zwischen der faktischen Bildsamkeit und dem Stauchungsmaß keinerlei Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist. Ausgesprochen sandige und magere Tone zeigten ein größeres Stauchungsmaß als notorisch fette und plastische. Dieses abnorme Verhalten erklärt Zschokke dadurch, daß im Tone zwischen den einzelnen Körnchen mit Luft gefüllte Poren vorhanden sind, die sich beim Drücken komprimieren. Das gilt besonders für die mageren Tone; bei den fetten entstehen vorzeitige Risse durch die bedeutende Klebrigkeit an den Druckplatten.

Ebensowenig wie durch den Stauchungsversuch gelang es Zschokke die Deformationsfähigkeit der Tone durch den Ausbreiteversuch zu bestimmen, zu welchem Zweck Zschokke einen eigens dazu bestimmten Apparat konstruierte.

Auf den Grund eines mit Skala versehenen Glasbechers wurde eine abgewogene Menge feuchten Tones in Normalkonsistenz gebracht, hierauf ein kegelförmiger Holzkörper auf den Ton aufgesetzt, auf welchem oben ein Teller angebracht war, der durch Gewichte belastet werden konnte.

Der Holzkörper sinkt durch die Last der aufgelegten Gewichte in den Ton ein und wird gleichzeitig durch Drehen einer Kurbel in rotierende Bewegung versetzt. Die Tonmasse steigt an der Wandung des Glases in die Höhe und man beobachtet, bei welcher Skalenhöhe deutliche Risse am Rande auftreten. Dieser Versuch ermangelt nach Zschokke einerseits der Schärfe, anderseits spielt auch hier wie beim Stauchversuch die Klebrigkeit eine hinderliche Rolle.

Zschokke beobachtete anläßlich seiner Untersuchungen über die Kohäsion der Tone, daß diese eine bedeutende Dehnung aufweisen und gelangte nun dadurch dazu, die Deformationsfähigkeit der Tone durch den Zerreißversuch zu ermitteln. Dieser wurde im Zustande der Normalkonsistenz des Tones vorgenommen und benutzt wurde dazu nicht die Achtform, sondern ein kreisrunder Strang. Bezüglich der Achtform sagt Zschokke, daß diese mit Rücksicht auf

die Kraftübertragung durch die Köpfe keine glücklich gewählte ist, und daß zweitens der rechteckige Querschnitt für so heikle Materialien, wie der Ton, nicht geeignet ist.

Zschokke benutzte zu seinen Versuchen einen nach seinen Angaben von Amsler-Laffon u. Sohn gebauten Apparat, welcher gestattete, die Zugfähigkeit sowohl bei langsamem Zug als auch bei chocartigem, sowie im ersteren Falle gleichzeitig die Dehnung zu ermitteln und das Arbeitsdiagramm automatisch zu registrieren. Hierzu will ich bemerken, daß ich bei allen meinen Proben einen zylindrischen Strang von etwa 20 mm Durchmesser durch chocartigen Zug, so gleichmäßig als es aus freier Hand geht, auseinanderzureißen suchte und die Länge des Kegels dabei beobachtete. Selbstredend können die so ausgeführten Versuche keinen Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit erheben, aber man konnte dabei sehr gut beobachten, wie bei manchen Proben der Strang kurz, ohne Dehnung riß, bei anderen dagegen sehr lange, regelmäßig ausgebildete Kegel mit ganz scharfen Spitzen entstanden. Dabei spielt aber die Konsistenz des Tones eine so große Rolle, daß geringe Mengen Wasser zu ein und demselben Tone hinzugegeben, das Bild ganz verändern.

Als weitere Methode zur direkten Bestimmung des Plastizitätsgrades kommt die vermittelst des Jochum'schen Plastizitätsmesser in Betracht, die auf dem Prinzip der Beanspruchung des Tones im formweichen Zustand auf Biegung beruht. Die Versuche mit Tonen von verschiedenstem Plastizitätsgrade haben mich zur Überzeugung gebracht, daß dieses Prinzip eins der besten und vollkommensten ist, deren Schärfe nicht so stark durch minimale Wassermengen, es heißt durch die Konsistenz, beeinflußt wird, wie die Dehnungsversuche Zschokkes.

Die übrigen direkten Methoden sind empirischer Natur und sind abhängig von der subjektiven Beobachtungsgabe des Prüfenden. Dazu gehört das Zusammenbiegen eines länglichen zylinderförmigen Tonstranges zu einem Ring, das Zusammendrücken einer Tonkugel bis auf die Hälfte ihres Durchmessers etc.; bei diesen Versuchen werden die auftretenden Kantenrisse beobachtet.

Wir sehen, daß es nur sehr wenige direkte Methoden zur Bestimmung gibt. Dieselben sind nicht allgemein und es ist ihnen nicht gelungen, sich in der Praxis einzubürgern. Man bedient sich daher in der Praxis, oder besser gesagt bei Plastizitätsuntersuchungen, derjenigen Eigenschaften, die Hand in Hand mit der Plastizität gehen und deren Bestimmung keine Schwierigkeiten verursacht. Es sind dies:

1. die Bindekraft,
2. das Schwinden,
3. die Zugfestigkeit im lufttrockenen Zustand,
4. das Anmachewasser.

Das Zusammengehen dieser Eigenschaften mit derjenigen der Plastizität ist kein absolut beständiges und will man diese zum Kriterium der Plastizität machen, so muß man die physikalische Beschaffenheit des Tones, bei manchen auch die chemische in Betracht ziehen. Die Bindekraft, es heißt die Fähigkeit des Tones, magere, nicht plastische Bestandteile, wie Sand, Schamotte in sich aufzunehmen, sie zu binden, ist bei plastischen Tonen größer als bei unplastischen; dabei ist jedoch die Korngröße des Bindemittels, sowie des Magerungsmittels in Betracht zu ziehen. Ein und derselbe Ton wird imstande sein, mehr Magerungsmittel zu vertragen, wenn diese von sehr feiner Korngröße sind, als wenn sie grobkörnig sind. Dasselbe gilt vom Schwinden, sowie in noch größerem Maße vom Anmachewasser. Jochum hat durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, daß die Mahlfeinheit von großer Bedeutung für die Schwindung, sowie auch für die Wasseraufnahmefähigkeit ist. Es zeigte sich, daß mit der Mahlfeinheit des Tones die Wasseraufnahmefähigkeit verringert wird, es heißt das Formgerechtwerden wird durch größere Mahlfeinheit beschleunigt. Außerdem wird die Trocken- und Brennschwindung in unregelmäßiger Weise beeinflußt. Auch Zschokke konstatiert das unregelmäßige Verhalten des Anmachewassers und noch eklatanter kommt dieses ganz unregelmäßige Verhalten zum Vorschein, wenn es sich um Plastizitätsbestimmungen von Tonen handelt, die zu irgend einem Zweck mit einem anderen Material wie Tonerde, Magnesia etc. gemengt worden sind. Es kommt da vor, daß eine augenscheinlich unplastischere Masse mehr Anmachewasser braucht, als eine plastischere. Ich werde auf diesen Gegenstand bei Besprechung der Versuche zurückkommen.

Was schließlich die Zugfestigkeit im lufttrockenen Zustand betrifft, die von Olschersky zuerst eingeführt wurde, nimmt man an, daß sie bei plastischen Tonen größer ist als bei unplastischen. Ob das Verhalten aber immer ein gesetzmäßiges ist, kann bei der geringen Menge der in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen nicht gesagt werden.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen führten mich zur Annahme, daß tatsächliche Beziehungen zwischen Plastizität und Zugfestigkeit vorhanden sein müssen.

Analytischer
und
Experimenteller Teil.

KAPITEL IV.

Chemische Untersuchung des Rohmaterials.

Der zur Untersuchung dienende Ton ist dem Tonlager der Vereinsziegelei aus Cöthen entnommen.

Derselbe ist ein Septarienton aus dem Oligocän, von dunkelgrauer Farbe und brennt sich rot.

Da es mir daran lag, für meine Untersuchungen ein ziemlich gleichmäßiges, von gröberen Körnern unbeeinflußtes Material zu erhalten, so habe ich sämtliches zur Verwendung gebrachtes Material durch das 900 Maschensieb geschlämmt, getrocknet und in der Reibschale fein gerieben. Das Ganze habe ich zwecks inniger Homogenisierung in der Kugelmühle gemischt.

Um den Charakter eines Tones kennen zu lernen, ist es nötig, ihn auf seine chemischen und physikalischen Eigenschaften hin zu prüfen. Von ersteren kommt vor allen Dingen die exakte Analyse in Betracht.

Gang der exakten Analyse.

Bei der exakten Analyse solcher Materialien wie der Ton, der stark hygroskopisch ist, ist es nötig, stets von lufttrockener Substanz auszugehen, da die Feuchtigkeit, es heißt der Gehalt an hygroskopischem Wasser stets wechselt.

Zu diesem Zweck muß man die eingewogene Menge, ca. 1 gr, im Exsikator bis zur Lufttrockene, welchen Zustand man an der Gewichtskonstanz erkennt, aufbewahren und dann verwenden. Dasselbe erreicht man, wenn man die Probe im Trockenschrank bei 100 ^{0} C bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Um nicht so lange warten zu müssen, bis der Ton im Exsikator lufttrocken geworden ist, wägt man sich gleichzeitig mehrere Proben ein, stellt die eine in den Exsikator, um das hygroskopische Wasser zu bestimmen und verwendet die nächste Probe zur Analyse.

Bestimmung der Kieselsäure.

Das Material wird in feinstgepulverter Form verwendet und ca. 1 gr davon eingewogen. Die Probe wird im Platintiegel mit der 5—6 fachen Menge Natrio-Kaliumkarbonat aufgeschlossen. Nachdem

die Schmelze flüssig geworden ist, läßt man den Tiegel abkühlen, aber nicht so lange, bis der Tiegel vollständig kalt geworden ist, sondern stellt ihn noch warm in eine Schale mit kaltem Wasser, die bis zur halben Höhe des Tiegels gefüllt ist. Dadurch erhält man ein sehr schönes Ablösen des Schmelzkuchens von der Tiegelwandung und man kann auch den Rest der Schmelze leichter und sicherer aus dem Tiegel herauslösen. Der ganze Tiegelinhalt wird in eine Porzellankasserole gebracht, etwas Wasser und verdünnte Salzsäure so lange hinzugegeben, bis kein Aufbrausen der entweichenden CO_2 mehr wahrnehmbar ist. Das Hinzugeben von HCl muß vorsichtig geschehen, damit durch die aufbrausende CO_2 keine Spritzverluste entstehen. Dabei muß der Kuchen mit dem Glasstabe zerkleinert werden, weil sich an diesem eine Haut von Kieselsäure bildet, welche denselben vor weiterer Einwirkung der Säure schützt. Aus demselben Grunde muß auch beim Abdampfen auf dem Wasserbade der Inhalt der Porzellankasserole immer durchgerührt werden, bis ein weißes, staubtrockenes Pulver entsteht. Durch das Abdampfen mit HCl ist die Kieselsäure aus der gallertartigen, etwas löslichen, in die amorphe, unlösliche Form übergeführt worden, dadurch sind aber auch unlösliche Oxychloride, eventuell auch Oxyde des Ca, Mg, Fe entstanden, welche vor dem Abfiltrieren in Chloride zurückverwandelt werden müssen. Man befeuchtet daher das Pulver mit conc. HCl und läßt 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann gibt man ca. 100 ccm heißes Wasser hinzu, erhitzt bis zum Kochen, filtriert die abgeschiedene SiO_2 ab und wäscht den Niederschlag aus, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigt. Da die Abscheidung der SiO_2 keine vollständige ist, so verdampft man das Filtrat wiederum bis zur staubigen Trockene, läßt bei Wasserbadtemperatur einige Stunden stehen, behandelt wieder wie vorhin, filtriert die SiO_2 durch dasselbe Filter, wäscht, trocknet, glüht und wägt als SiO_2. Die im Platintiegel gewogene SiO_2 wird mit Flußsäure abgeraucht und darf, wenn sie rein ist, keine wägbaren Spuren zurücklassen. Resultat: 56,63 % SiO_2.[1])

Bestimmung des $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

Das Filtrat der Kieselsäure wird im Meßkolben zu 500 ccm aufgefüllt und davon für die gewichtsanalytische Bestimmung des $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ — 200 ccm entnommen. Vor dem Fällen muß man die Flüssigkeit oxydieren, um etwa vorhandene Ferro-Salze in Ferri-Salze überzuführen. Zur Oxydation kann man Salpetersäure, Brom-

[1]) Die Resultate sind auf luftfeuchte Subst. berechnet; die auf lufttrockene Subst. umgerechneten Ergebnisse sind auf S. 19 angegeben.

wasser oder Kaliumchlorat verwenden. Ich verwende stets $KClO_3$, weil die Oxydation rasch vor sich geht und der Endpunkt derselben durch den auftretenden Chlorgeruch leicht zu erkennen ist. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen:

$$KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 6\,Cl + 3\,H_2O$$
$$FeCl_2 + Cl = FeCl_3.$$

Sobald die Oxydation zu Ende ist, erhitzt man noch die Flüssigkeit so lange, bis das überschüssige Cl ausgekocht ist und versetzt mit NH_4Cl, um zu verhindern, daß Mg nicht mit NH_3 ausgefällt wird. Zur Fällung des $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ versetzt man die Lösung jetzt mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion; man muß aber dabei einen größeren Überschuß vermeiden, weil das $Al_2(OH)_6$ in NH_3 etwas löslich ist. Überhaupt erfordert die Fällung des $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ in Tonen recht viel Sorgfalt, weil die Flüssigkeit meist Ca enthält, welches durch Anziehen von CO_2 aus der Luft in der ammoniakalischen Flüssigkeit zusammen mit $Al_2(OH)_6 + Fe_2(OH)_6$ ausfallen kann und man so zu hohe Resultate erhalten kann. Man hilft sich dadurch, daß man aus der heißen Flüssigkeit $Al_2(OH)_6 + Fe_2(OH)_6$ fällt und sofort filtriert und auswäscht. Den Niederschlag löst man durch Aufträufeln von verdünnter heißer HCl aufs Filter in ein anderes Becherglas, wiederholt die Fällung mit NH_3 und wäscht mit ammonnitrathaltigem Wasser aus. Das Auswaschen mit reinem Wasser ist nicht zu empfehlen, weil die Kolloïde, wie bereits mehrfach erwähnt, in Wasser etwas löslich sind. Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen und daraus die Summe von $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ berechnet.

Resultat: 19,38 % $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

Zur Bestimmung des Fe_2O_3 verwendet man weitere 200 ccm der aufgefüllten Flüssigkeit. Man fällt das $Al_2(OH)_6 + Fe_2(OH)_6$ auf die oben beschriebene Weise und löst in verdünnter H_2SO_4. Das Eisen wird durch eisenfreies Zn reduziert und mit $KMnO_4$ titriert. Der Niederschlag wird vor dem Auflösen in H_2SO_4 gut ausgewaschen, damit keine HCl dabei ist, da sonst die Titration mit $KMnO_4$ nach dieser Methode nicht genau ist und man die Methode Reinhardt-Zimmermann anwenden muß.

Als Kontrolle für die Fe_2O_3-Bestimmung schließt man den geglühten Niederschlag von $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ mit Kaliumpyrosulfat auf, löst in H_2SO_4, reduziert mit Zn und titriert, wie vorher mit $KMnO_4$ bis zur ersten bleibenden schwachen Rosafärbung. Da mir Kaliumpyrosulfat nicht zur Verfügung stand, so habe ich mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und in H_2SO_4 gelöst, reduziert und mit $KMnO_4$ titriert.

Ergebnis:

1) aus 200 ccm Flüssigkeit auf das Ganze gerechnet 5,66 % Fe_2O_3
2) vom Aufschluß „ „ „ „ 5,74 % „

Resultat: 5,70 % Fe_2O_3.

Aus der Differenz berechnet sich das Al_2O_3 zu:

Resultat: 13,68 % Al_2O_3.

Bestimmung des CaO.

Die Filtrate der doppelten Fällung des $Al_2(OH)_6 + Fe_2(OH)_6$ werden vereinigt und auf ein kleines Volumen eingeengt. Dabei säuert man erst die ammoniakalische Flüssigkeit mit HCl wieder an und kocht sie so aus, um das $CaCO_3$, das sich durch CO_2 der Luft gebildet hat, wieder in Lösung zu bringen und die CO_2 zu vertreiben, denn wenn man jetzt Ca in Form von Calciumoxalat fällen will, so muß man vorerst die Lösung wieder alkalisch machen und wenn sie noch CO_2 enthalten würde, so würde $CaCO_3$ wieder ausfallen, eine Beimengung von $CaCO_3$ zum Calciumoxalat-Niederschlage ist deshalb zu vermeiden, weil das destillierte Wasser immer etwas CO_2 enthält und die Carbonate in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich sind. Die schwach salzsaure Flüssigkeit wird mit NH_3 alkalisch gemacht, bis zum Sieden erhitzt und mit ebenfalls bis zum Sieden erhitztem Ammoniumoxalat gefällt. Nach 12stündigem Stehen filtriert man das Calciumoxalat ab, wäscht mit $(NH_4)_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}$-haltigem Wasser aus, löst das Ganze durch Aufträufeln mit verdünnter heißer HCl und wiederholt die Fällung auf die eben beschriebene Weise. Der Niederschlag wird getrocknet, bis zur Gewichtskonstanz vor dem Gebläse geglüht und als CaO gewogen.

Resultat: 7,46 % CaO.

Bestimmung des MgO.

Die vereinigten Filtrate von Calciumoxalat werden auf ein kleines Volumen verdampft, in eine Porzellanschale gebracht, bis zur Trockene verdampft und zur Vertreibung der Ammonsalze schwach geglüht. Der Glührückstand wird im Wasser plus einigen Tropfen HCl gelöst, vom kohligen Rückstand abfiltriert, mit Phosphorsalz und 1/3 des Gesamtvolumens conc. NH_3 versetzt. Nach 4stündigem Stehen filtriert man den Niederschlag ab und wäscht mit einer verdünnten Ammoniak-Lösung gut aus. Auch dieser Niederschlag wird durch Aufträufeln von HCl auf's Filter gelöst und die Fällung wiederholt. Das ausgefällte $Mg(NH_4)PO_4$ wird durch Glühen in $Mg_2P_2O_7$ verwandelt, als solches zur Wägung gebracht und auf MgO umgerechnet.

Resultat: 1,87 % MgO.

Alkalien-Bestimmung.

Zu dieser Bestimmung wird eine besondere Probe von den gleichzeitig eingewogenen mehreren Proben verwendet.

Diese Bestimmung erfordert viel Sorgfalt und gibt nach der nachfolgend beschriebenen Methode die genauesten Resultate, obwohl in den meisten Lehrbüchern ein kürzeres, aber dafür ungenaueres Verfahren beschrieben ist. Diese lassen die Schwefelsäure in der Lösung, welche mit NH_3 versetzt wird und glühen das $(NH_4)_2SO_4$ mit den übrigen Ammonsalzen weg, ohne zu berücksichtigen, daß das $(NH_4)_2SO_4$ sehr schwer zu vertreiben ist und erst bei einer Temperatur flüchtig ist, die nahe der Verflüchtigungstemperatur des K_2SO_4 liegt. Man läuft also Gefahr beim zu schwachen Glühen zu hohe Resultate, beim zu starken Glühen zu niedrige Resultate zu erhalten.

Umgehen läßt sich das durch folgende Methode:

Die Substanz wird in der Platinschale mit etwas H_2SO_4 befeuchtet, mit Flußsäure übergossen und auf dem Wasserbade mit dieser so lange abgeraucht — bis kein knirschender Rückstand mehr wahrnehmbar ist und die SiO_2 als $SiFl_4$ vollständig verflüchtigt ist. Der Rückstand wird mit Wasser und etwas HCl aufgenommen und zur Ausfällung des H_2SO_4 des Al_2O_3, Fe_2O_3 und MgO mit einem geringen Überschuß von Barytwasser versetzt. Der Niederschlag enthält $BaSO_4$, $CaSO_4$, $Al_2(OH)_6$, $Fe_2(OH)_6$ und zum Teil das Mg als $Mg(OH)_2$ und wird abfiltriert und ausgewaschen. Aus dem Filtrat wird das überschüssige Barytwasser mit $(NH_4)_2CO_3$ ausgefällt, abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat von $BaCO_3$ wird zur Trockene verdampft, zur Entfernung der Ammonsalze schwach geglüht und der gelöste Rückstand zur vollständigen Abscheidung des noch vorhandenen MgO mit Schafgot'scher Lösung versetzt. Man läßt mehrere Stunden absitzen und filtriert das Magnesiumammoniumcarbonat ab, wäscht aus und bringt das Filtrat, welches auf ein kleines Volumen eingeengt wird, in die Platinschale. Die Flüssigkeit in der Platinschale wird bis zur Trockene verdampft, schwach geglüht und mit H_2SO_4 durchfeuchtet. Der Rückstand enthält die Alkalien als Sulfate und überschüssige H_2SO_4, welche abgeraucht wird, indem die Platinschale bis auf dunkle Rotglut erhitzt wird. Aus den Sulfaten berechnet man die Alkalien als Oxyde. Resultat: 2,03 % Alkalien.

Bestimmung des hydroskopischen Wassers.

Hat die im Exsikator, oder im Trockenschrank bei 110 ° C getrocknete Probe Gewichtskonstanz erlangt, so daß mehrere, in Zeiträumen von einigen Stunden auseinanderliegende Wägungen dasselbe

Resultat zeigen, so wird aus der Differenz das hygroskopische Wasser bestimmt und auf % berechnet. Resultat: 3,87 %.

Bestimmung des Glühverlustes
(org. Subst., chemisch gebundener Wasser- und Kohlensäure).

Die vorige Probe wird gleich dazu benutzt, um den Glühverlust zu bestimmen. Man glüht bis zur Gewichtskonstanz und bestimmt den Verlust. Bei der geglühten Substanz ist ein schnelles Wägen erforderlich, weil diese stark hygroskopisch ist.

Resultat: 8,89 % (Glühverl. + CO_2).

Kohlensäure-Bestimmung.

Man kann die Kohlensäure besonders bestimmen und aus dem Glühverlust eliminieren. Die Bestimmung beruht auf dem Austreiben der CO_2 aus einer genau gewogenen Probe-Substanz vermittelst Salzsäure und Bestimmung der Kohlensäure aus der Differenz.

Resultat: 3,54 % CO_2, so daß der eigentliche Glühverlust sich ergibt zu: 5,35 %.[1])

Wir haben schon früher gesehen, daß die exakte chemische Analyse, die wohl eine große Rolle für die Beurteilung eines Tones hinsichtlich seiner Feuerfestigkeit spielt, uns nicht die chemischen Verhältnisse im Tone so klar zeigt, wie es für uns von Interesse ist. Wir wissen zwar aus dieser, wieviel der Ton insgesamt Kieselsäure enthält, wir wissen aber nicht, wieviel davon zur Tonsubstanz gehören, wieviel davon als freier Sand, wieviel in den Feldspattrümmern enthalten sind. Dasselbe gilt von der Tonerde, die teils zur Tonsubstanz, teils zum Feldspat gehört. Um einen Einblick in die Bindungsverhältnisse des Tones, namentlich der Kieselsäure zu gewinnen, führen wir die rationelle Analyse aus, durch welche es uns möglich ist, Tonsubstanz von Feldspat und Quarz zu trennen. Die Genauigkeit der rationellen Analyse ist, wie ich weiter unten ausführen werde, nur eine technische. Selbst in der von Sabeck aufgestellten vervollkommneten Ausführung haften derselben so viele Mängel an, daß dieselbe nur dort von Bedeutung ist, wo immer unter denselben Bedingungen gearbeitet wird.

Gang der rationellen Analyse.

Die rationelle Analyse setzt sich aus drei Bestimmungen zusammen, von welchen keine, im strengen Sinne des Wortes, eine

[1]) Eine übersichtliche Zusammenstellung der Resultate der exakten Analyse befindet sich auf Seite 19.

direkte ist. Die Tonsubstanz wird aus der Differenz der eingewogenen Substanz minus der Summe von Feldspat + Quarz berechnet; der Feldspat aus der nach Wegschaffung der Tonsubstanz und des Quarzes zurückbleibenden Al_2O_3, welcher aus dem Rückstand gefällt wird, und schließlich der Quarz aus der Differenz der Substanz minus Feldspat + Tonsubstanz. Sehen wir einen Augenblick davon ab, daß das Produkt, welches wir durch Behandlung des Tones mit H_2SO_4, HCl und NaOH aus der Substanz herausgeschafft haben, bei solchen Tonen, wie der für meine Untersuchungen verwendete, durchaus keine reine Tonsubstanz ist und betrachten wir das für Feldspat erhaltene Resultat als ein genaues, so drängt sich bei der Berechnung des Quarzes aus der Differenz die Frage auf: Wo bleiben die organischen Substanzen, die ja bei sehr vielen Tonen mehrere Prozente ausmachen, denn Sabeck sagt wohl, daß die organischen Substanzen störend sind und deshalb durch Behandlung mit Schwefelsäure abgeschieden werden müssen, er sagt aber nicht, wie er das gleichzeitig durch Salpetersäure Herausgelöste bestimmen will, falls er dasselbe überhaupt berücksichtigt, was aus den Ausführungen Bischofs nicht einmal anzunehmen ist. Aber die organischen Substanzen sind es nicht allein, die den Wert der rationellen Analyse für unreine Tone beeinträchtigen. Angenommen, es handelt sich um die rationelle Analyse meines Tones, der mehrere Prozente Fe_2O_3, CaO, MgO und CO_2 enthält. Wir behandeln ihn der Vorschrift gemäß erst mit H_2SO_4 (ich sehe vorläufig von den organischen Substanzen ab), dann abwechselnd mit Salzsäure und Natronlauge und betrachten das herausgeschaffte Produkt als Tonsubstanz — den Rest als Feldspat und Quarz. Wo bleibt das Fe_2O_3, MgO, CaO und die CO_2? Offenbar sind diese Verbindungen durch die Behandlung mit H_2SO_4 und HCl zum größten Teil in Lösung gegangen und als Tonsubstanz mit in Rechnung gestellt. Wir bekommen auf diese Weise viel zu hohe Werte für die Tonsubstanz. Wollten wir uns so helfen, daß wir, wie Loeser es für $CaCO_3$-haltige Tone empfiehlt, denselben vor Behandlung mit H_2SO_4 mit HCl auskochen, um das $CaCO_3$ herauszuschaffen, wer sagt uns, was dadurch auch vom Fe_2O_3, MgO in Lösung geht, wenn wir nicht die Lösung oder den Rückstand exakt analysieren? Wissen wir doch, daß der Ton vom Behandeln mit HCl einen unlöslichen Rückstand hinterläßt, der zum Teil, qualitativ dieselben Bestandteile enthält, wie die Lösung. So kann von einem eisenhaltigen Ton ein Teil des Eisens sich in HCl lösen, der andere nicht. Es ist hier nicht der Platz, sich über die rationelle Analyse zu verbreiten, aber zieht man noch in Betracht, daß, wie Lunge und Millberg nachgewiesen haben, die Natronlauge die

freie SiO_2 angreift und, wie Sabeck selbst zugibt, die H_2SO_4, HCl und NaOH die Feldspate angreift, so wird man dieser, der rationellen Analyse für die Beurteilung unreiner Tone nur einen geringen Wert beimessen können. Bei sehr reinen Tonen liegen die Verhältnisse etwas anders, bei künstlichen Gemischen aber, wie die von Sabeck untersuchten, mit „3 gr Zettlitzer Kaolin, 1 gr fein gepulvertem, gebeuteltem, mit HCl und NaOH wiederholt ausgekochtem und bei 120° getrocknetem Sand von Hohenbocka und 1 gr ebenso gepulvertem und behandeltem Feldspat" ganz anders, weil hier die meisten Bedingungen, die die Ungenauigkeiten hervorrufen, ausgeschaltet sind. Die nach den Vorschriften Sabecks für meinen Ton ausgeführte und berechnete rationelle Analyse hätte vollständig unbrauchbare Resultate geliefert und ich habe diese auf folgende Weise ausgeführt, indem ich rationelle und exakte Analyse zusammenkombinierte:

5,0010 gr wurden bei 110° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen und die vom hygroskopischen Wasser befreite Substanz in Verwendung genommen. Die Substanz wurde jetzt mit verdünnter Salzsäure versetzt und etwa 10 Minuten lang gekocht, hierauf mit heißem Wasser versetzt und das Ganze klar absitzen gelassen. Nach längerem Stehen wurde die klare Flüssigkeit abfiltriert und zwar so, daß die Flüssigkeit nur vorsichtig durch ein Filter dekantiert wurde und dabei beobachtet, daß keine feste Partikelchen mit ins Filter kamen. Das Auswaschen wurde so lange wiederholt, bis das Wasser keine gelbe Färbung mehr zeigte. Das Behandeln mit Salzsäure hatte den Zweck, so viel als möglich lösliche Substanzen und namentlich den Kalk aus der Substanz herauszuschaffen, damit der zurückbleibende Rückstand, soweit es möglich ist, nur die Bestandteile enthält, die uns die rationelle Analyse angibt. Da der Ton noch organische Substanzen enthält, wurde die Flüssigkeit mit etwa 10 ccm conc. Salpetersäure versetzt und eine Stunde lang gekocht, um die organischen Substanzen zu oxydieren. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser versetzt, absitzen gelassen und die klare Flüssigkeit durch dasselbe Filter von vorhin dekantiert. Das Auswaschen der Flüssigkeit mit Wasser geschieht hier so lange, bis dieses nicht mehr braun gefärbt ist. Sind welche feste Partikelchen aufs Filter gekommen, so werden diese jetzt zurück zum Rückstand gespült und erst mit der eigentlichen rationellen Analyse begonnen. Zu diesem Zweck wird der Rückstand mit verdünnter H_2SO_4 versetzt, unter beständigem Umrühren über freier Flamme so lange gekocht, bis die H_2SO_4 anfängt abzurauchen. Die Verdünnung ist so zu nehmen, daß auf 50 ccm conc. H_2SO_4 150 ccm Wasser kommen. Der

Rückstand wird jetzt mit heißem Wasser verdünnt, absitzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit in ein Becherglas dekantiert, ohne darauf zu achten, daß auch feste Partikelchen mit in das Becherglas gelangen. Man behandelt jetzt abwechselnd den Rückstand mit conc. Salzsäure und 33 %iger Natronlauge, verdünnt jedes Mal mit Wasser, läßt absitzen und dekantiert in dasselbe Becherglas. An die von Bischof angegebenen 5 ccm Salzsäure und 10 ccm Natronlauge kann man sich nicht halten, weil es ganz darauf ankommt, wie stark sauer resp. basisch der Rückstand von der vorherigen Behandlung ist. Man muß also beim Zusetzen von HCl resp. Na OH die Lösung jedesmal auf die Reaktion prüfen und erst nach der Neutralisation 5 ccm HCl resp. 10 ccm Na OH zusetzen. Würde man das unterlassen, so kann es vorkommen, daß die Flüssigkeit vom Behandeln mit H_2SO_4 und HCl her so stark sauer ist, daß 10 ccm Na OH sie nicht einmal zu neutralisieren vermögen. Die Operation wäre dann wirkungslos. Die Behandlung mit Salzsäure, die den Zweck hat, die SiO_2 von der durch Schwefelsäure zersetzten Tonsubstanz abzuscheiden, ebenso die Behandlung mit Natronlauge, die den Zweck hat, die gelatinöse Kieselsäure aufzulösen, wird zweimal wiederholt und der Rückstand auf ein Filter gebracht und gut ausgewaschen. Die Dekantationsflüssigkeit läßt man längere Zeit absitzen, bis sich alles klar abgesetzt hat, hebert die obere Flüssigkeit vorsichtig ab und bringt den zurückbleibenden Rückstand in die Porzellankasserole, wo er wiederum wie vorhin abwechselnd mit Salzsäure und Natronlauge behandelt wird. Die sauren und alkalischen Wässer werden jetzt gesondert aufgefangen, um sicher zu sein, daß keine Partikelchen beim Abdekantieren mitgerissen worden sind. Der Rückstand wird aufs Filter zu der übrigen Substanz gebracht, das Ganze dann getrocknet, geglüht und gewogen. Dieser Rückstand wird als Feldspat + Quarz betrachtet. Darin wird der Feldspat so bestimmt, daß der Rückstand mit H_2SO_4 durchfeuchtet und mit Flußsäure so lange behandelt wird, bis kein knirschender Rückstand beim Reiben mit dem Platinstab wahrzunehmen ist. Die zurückbleibende Substanz wird in Wasser + Salzsäure gelöst und daraus das Al mit NH_3 als $Al_2(OH)_6$ gefällt. Aus dem Molekularverhältnis des $Al_2(OH)_6$ zum Feldspat wird letzterer berechnet und der Rest ist Quarz. Das gefällte $Al_2(OH)_6$ ist auf Eisen zu prüfen und das Filtrat auf Ca und Mg. Bei meiner Analyse konnte ich 0,1 % Fe_2O_3 nachweisen, während CaO und Mg nicht mehr vorhanden waren. Da die Menge des Eisens gering ist und sehr wohl zum Feldspat gehören kann, ziehe ich sie bei der Berechnung des Feldspats aus dem Al_2O_3 nicht vom letzteren ab. Die erste Behandlung mit Salzsäure hat also ver-

hindert, daß das $CaCO_3$ in die schwefelsaure Lösung ging, aus welcher es schwer und nicht vollständig zu entfernen ist.

Die Berechnung der Resultate gestaltet sich jetzt folgendermaßen: Einwage minus hygrosk. Wasser 4,8075 gr. Rückstand nach dem Behandeln mit HCl, HNO_3, H_2SO_4, HCl und NaOH, bestehend aus Feldspat + Quarz = 1,8835 gr = 39,18 %. Feldspat aus dem gefällten Al_2O_3 berechnet: 10,59 %

also Rest = Quarz = 28,59 %.

Aus dem Rest von 60,82 % berechne ich die Tonsubstanz jetzt so, daß ich von 60,82 % die herausgelösten Bestandteile abziehe; diese sind Fe_2O_3 = 5,83 % (5,93—0,1)

CaO = 7,76 %

MgO = 1,95 %

CO_2 = 3,68 %

60,82 % — 19,22 % = 41,60 % Tonsubstanz.

Zur Kontrolle berechne ich die gesamte Summe der sich aus der rationellen Analyse ergebenden Kieselsäure und vergleiche sie mit dem Resultat der exakten Analyse.

Die rationelle Analyse ergibt: SiO_2 als Quarz — 28,59 %

„ im Feldspat 6,85 %

„ in der Tonsubstanz 19,35 %

Gesamte SiO_2 nach der rationellen Analyse 54,79 %, nach der exakten Analyse 56,63 %.

Diese Abweichung ist im Vergleich mit denjenigen, die sich ergeben, wenn man die besprochenen Gesichtspunkte, bei der Ausführung der rationellen Analyse eines unreinen Tones unberücksichtigt läßt und namentlich die herausgelösten Bestandteile als Tonsubstanz mit in Rechnung bringt, eine sehr geringe, und es dürfte kaum auf andere Weise gelingen, bei solchen unreinen Tonen auf solche Resultate zu gelangen.

Die Untersuchung des Tones wird noch vollständiger, wenn außer seinen chemischen Eigenschaften, welche uns die exakte und rationelle Analyse zeigt, seine physikalischen Eigenschaften ergründet sind und namentlich die Korngröße bekannt ist, in welcher die Mineraltrümmer und sonstigen Beimengungen im Ton vorhanden sind. Zur Trennung der verschiedenen Korngrößen voneinander dient die Schlämmanalyse, die in der vollkommensten Weise im Schöne'schen Schlämmapparate ausgeführt wird.

Physikalische und pyrometrische Untersuchung des Versuchstones.

Da beim Versuchston durch künstliche Einführung fremder Stoffe eine Änderung der chemischen und physikalischen Beschaffenheit, wie Wasseraufnahmefähigkeit, Plastizität, Schwindung, Feuerfestigkeit etc. bezweckt war, so war es nötig, diesen genau auf seine ursprünglichen Eigenschaften zu prüfen.

Zu diesem Zweck wurde eine genau eingewogene Menge des feinpulverigen, gut homogenisierten, luftfeuchten Tones mit Wasser, durch tropfenweises Zufließenlassen aus einer Bürette, so lange versetzt, bis derselbe Normalkonsistenz angenommen hatte, es heißt bis zu dem Zustande, bei welchem der Ton sich am besten kneten ließ, ohne jedoch an den Händen haften zu bleiben, oder zu schmieren. Die für diesen Ton mehrfach wiederholte Bestimmung des Anmachewassers ergab sich zu 30,4 %.

Aus diesem so zubereiteten Ton wurden mehrere kleine Probesteine, Achterformen und Kegel, oder richtig gesagt Pyramiden von der Größe und Form der sogen. Seger-Kegel geformt und in den beiden ersten Probekörpern, um die Trocken- und Brennschwindung beobachten zu können, vermittelst Zirkel zwei eingeritzte Marken im genauen Abstande von 50 mm eingetragen. Die geformten Gegenstände wurden zum Trocknen längere Zeit an der Luft liegen gelassen und das Schwindmaß von Zeit zu Zeit kontrolliert. Es bestätigte sich dabei in auffallender Weise die von Brongniart beobachtete Tatsache, daß nicht etwa die Schwindung bis zum völligen Trocknen immer geringer wird, sondern daß diese überhaupt schon viel früher aufhört.

Die folgende Tabelle zeigt das Verhalten der Probekörper beim Trocknen an der Luft und beim Erhitzen bis auf 120 ° C, zu welchem gegriffen wurde, nachdem zwei Probesteine von den 6 nach längerem konstant gebliebenen Schwindmaß an der Luft, bei einem versuchten Brand im Ofen zersprangen und aus dem Grunde anzunehmen war, daß sie nicht genügend trocken waren und noch mechanisch gebundenes Wasser enthielten.

Probestein	eingezeichnetes Schwindmass	nach d. Trocknen an der Luft	nach d. Trocknen bei 120 Grad C	%
I	50 mm	45,0	—	—
II	50 mm	45,0	45,0	10 %
III	50 mm	45,0	45,0	10 %
IV	50 mm	45,0	—	—
V	50 mm	44,5	44,5	11 %
VI	50 mm	45,0	45,0	10 %

Wie wir sehen, hatte sich die Schwindung nach längerem Erhitzen auf 120 ° nicht geändert; daß aber die Probekörper nach der Lufttrocknung nicht vollständig trocken waren, erhellt daraus, daß Probestein I und IV, einem langsamen Feuer im Seger-Ofen ausgesetzt, in viele Stücke zersprangen.

Um die Brennschwindung zu bestimmen, wurde der an der Luft und darauf im Trockenschrank bei 120 ° C längere Zeit getrocknete Ton im Seger-Ofen bei einer Temperatur von S. K. 010 (950 ° C) gebrannt und der Markenabstand gemessen. Die Probesteine, die eine rötlich-graue Mißfarbe angenommen hatten, zeigten keine Verringerung des Schwindmarkenabstandes, waren also nicht weiter geschwunden. Um zu untersuchen, ob der Ausfall der Brennschwindung dem Wachsbestreben des Sandes, der nach der rationellen Analyse 28,59 % im Tone ausmacht, zuzuschreiben ist, oder ob die Temperatur von S. K. 010 nicht ausreichte, um einen dichten Scherben zu erhalten, wurden andere Probesteine bei einer Temperatur von S. K. 05 (1050 ° C) gebrannt. Die Steine hatten bei dieser Temperatur eine reinere, mehr rötliche Färbung angenommen, zeigten im übrigen eine geringe Brennschwindung von 1,23 %.

Der Schmelzpunkt des Tones, deren Bestimmung bei der Ausführung der Versuche früher als die der Brennschwindung ausgeführt wurde, um einen Anhaltspunkt für die Höhe des Brandes zu haben, wurde im Seger-Ofen ermittelt. Die aus dem Ton geformten und gut getrockneten Kegel wurden, um erst den ungefähren Schmelzpunkt des Tones festzustellen, mit einer Reihe von S. K., von denen jeder um etwa 2—3 S. K. vom andern abstand, zusammen gebrannt. So wurden die S. K. 3 (1190 ° C), 6 (1250 °), 8 (1290 °), 11 (1350 °), 13 (1390 °) aufgestellt. Nach etwa 2 stündigem Brande war der Probe-Kegel geschmolzen, indem er sich in stark aufgeblähter Form zur Seite neigte. Dabei war der niedrigste S. K., der sich im Ofen befand, S. K. 3, noch nicht geschmolzen, sondern zeigte erst schwache Anzeichen der Sinterung. Der Schmelzpunkt lag also etwas unter S. K. 3. Es wurden jetzt bei einem zweiten Brand der Versuchskegel mit den S. K. 03 (1090 °), 02 (1110 °), 01 (1130 °), 1 (1150 °) und 2 (1170 °) aufgestellt. Da sich aus dem ersten Brand herausstellte, daß der Ton die Neigung hatte, sich stark aufzublähen, infolge seines Gehalts von anorganischen Substanzen und CO_2, so wurde die bei solchen Tonen nötige Vorsicht einer allmählichen, langsamen Temperatursteigerung angewendet; ebenso wurde, um einen stets gleichbleibenden Maßstab bei der Beurteilung der verschiedenen Schmelzpunkte zu haben, darauf geachtet, daß die Brenn-Atmosphäre eine oxydierende sei. Bis 01 (1130 °)

zeigte der Versuchskegel keine Anzeichen der Schmelzung. Bei 01 begann eine kaum merkliche Deformierung einzutreten, die zwischen 01 und 1 so groß war, daß die Formen des Kegels vollständig verschwanden und die Seitenflächen desselben sich aufblähten und stark auseinander traten; der Kegel stand jedoch in dieser deformierten Gestalt bis S. K. 2 und neigte sich erst mit diesem zur Seite. Da bei solchen Tonen, die sich nicht wie die meisten S. K. beim Schmelzen schlank zur Seite biegen, eine deutliche Deformierung als Schmelzpunkt resp. Deformierungspunkt zu betrachten ist, so liegt der Schmelzpunkt des Versuchstones zwischen S. K. 01 und 1, also bei 1140 ° C.

Die bei S. K. 010 und 05 gebrannten Probesteine, an welchen die Brennschwindung ermittelt wurde, wurden behufs Bestimmung der Porosität gewogen und längere Zeit in Wasser gekocht, nachdem in diesem erkalten gelassen, an der Oberfläche abgetrocknet und wieder gewogen. Diese Manipulation wurde noch einmal wiederholt und nachdem keine Gewichtszunahme mehr konstatiert wurde, konnte angenommen werden, daß die Sättigung des Steines mit Wasser eine vollständige war. Aus dem ursprünglichen Gewicht und der Gewichtszunahme durch eingesaugtes Wasser wurde die Porosität berechnet. Diese beträgt für die

bei S. K. 010 (950 °) gebr. Probesteine 18,5 %
„ „ 05 (1050 °) „ „ 15,3 %.

Die hohen Porositätszahlen selbst im zweiten Falle zeigen, daß der Versuchston, bei einer Temperatur gebrannt, die etwa um 5 S. K. von seiner Schmelztemperatur entfernt lag, noch lange nicht klinkerartig dicht gebrannt war. Ein Dichtbrennen des Scherbens würde erst bei einer Temperatur eintreten, die nahe dem Schmelzpunkte des Tones liegt, was den Versuchston als solchen von der Kategorie der Klinkertone ausschließt. Dieses Verhalten ist insofern interessant, als manche Gemische aus dem Ton und Tonerde ein anderes Verhalten zeigen.

Bei der Beurteilung der Plastizität war ich, aus schon früher erwähnten Gründen, genötigt, außer den Zerreißversuchen im lufttrockenen Zustand und bei den Proben mit Tonerdehydrat auch im formweichen Zustand, der subjektiven Schätzung und den verschiedenen praktischen Prüfungsweisen, wie dem Zusammenbiegen eines kreisrunden Stranges, dem Zusammendrücken von Tonkugeln, dem ruckweisen Auseinanderreißen eines zylindrischen Stranges, viel Platz einzuräumen. Obwohl diese weit entfernt sind, einen wissenschaftlichen Zahlenbeleg für die Plastizität abzugeben, so vermag man bei einiger Übung ein mehr oder weniger richtiges Urteil für den Vergleich zweier Tone hinsichtlich ihrer Plastizität abzugeben.

Ich will gleich an dieser Stelle meine Beobachtungen über die Zerreißfestigkeit und ihre Beziehungen zur Plastizität eines Tones wiedergeben. Die hergestellten Massen vom verschiedenen Plastizitätsgrade zeigten zwar im Allgemeinen die Tendenz, mit augenscheinlich größerer Plastizität eine größere Zerreißfestigkeit zu besitzen, die für letztere erhaltenen Zahlen können aber nicht unmittelbar als Kriterium für die Plastizität herangezogen werden, wenigstens dann nicht, wenn die Zerreißkörper aus freier Hand geformt werden und nach subjektivem Empfinden das eine Mal mit größerer, das andere Mal mit geringerer Kraft in die Achterform gedrückt werden. Vom Druck, vom dichteren Gefüge des Querschnitts, ist aber die Zerreißfestigkeit in beträchtlicher Weise abhängig.

Die Resultate würden daher genauer ausfallen, wenn die Probekörper durch einen mechanisch geregelten, stets gleichen Druck, ähnlich wie bei der Portlandzementprüfung, in die Form gepreßt werden würden. Ein Hammerapparat, wie er bei der Portlandzementprüfung üblich ist, ist natürlich bei einem Material wie der Ton, ausgeschlossen, weil hier ein langsamer, gleichmäßiger Druck nötig ist. Am geeignetsten scheint mir, falls man schon bei der Achterform bleiben will, aus einer Ziegelmaschine mit einem Mundstück von der Achterform, die einen Strang von dieser Form liefert, durch dünne Abschneidedrähte sich die Probekörper herzustellen.[1])

Die Zerreißfestigkeit des Versuchstones im lufttrockenen Zustand, mit dem Frühling, Michaëlis'schen Apparat bestimmt, beträgt 13,4 kg pro qcm.

Der Vollständigkeit halber ist das spezif. Gewicht des Tones im Seger-, sowie Ludwig Volumenometer ermittelt. Dieses beträgt 2,26.

KAPITEL V.

Mischungen nach aufsteigendem Al_2O_3-Gehalt.

Die Mischungen sind, um einen geraden aufsteigenden Gehalt an Tonerde und übersichtliche Vergleichszahlen für die Massen mit Tonerdehydrat zu erhalten, so berechnet, daß sie insgesamt 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37 und 40 % Tonerde, also mit den bereits im Tone enthaltenen 13,68 % enthalten. Die Rechnung ist durchweg mit 13,68 % Tonerde, es heißt mit derjenigen Menge durchgeführt, welche im luftfeuchten Ton enthalten ist, weil solcher zu den Versuchen

[1]) Natürlich muß durch die Natur des Tonschneiders ein strukturfreier Strang vorausgesetzt werden. Sehr geeignet scheint dazu eine Einrichtung des Mundstückes ähnlich der von Chambers Bros. (Dümmler S. 202.)

verwendet wurde. Übrigens kommt es bei meinen Untersuchungen in keiner Weise darauf an, mit welchen Zahlen aus der Analyse gerechnet wird, weil es sich um eine Parallele zwischen der Tonerde- und Tonerdehydrat-Reihe handelt und beide unter genau gleichem Gesichtspunkt ausgeführt sind. Würde man z. B. an Stelle von 13,68 % Tonerde, die im lufttrockenen Tone enthaltenen 14,23 % einsetzen, so würden sich die Zahlen 16, 19, 22 . . . . . bei der Tonerde-, sowie Tonerdehydrat-Reihe genau gleich verschieben, die sämtlichen Bedingungen blieben aber dieselben.

Die Berechnung der einzuführenden Menge Tonerde geschieht in der folgenden Weise:

Angenommen, ich will im Ton insgesamt 16 % Al_2O_3 erhalten. Von 100,13 Gew.-Teilen Ton sind 13,68 Gew.-Teile Tonerde, also 86,45 Gew.-Teile Ton minus Tonerde. Da ich 84 Gew.-Teile Ton minus Tonerde haben will, so rechne ich:

in 100,13 G.-T. Ton sind enthalten 86,45 Gew.-T. Ton — Al_2O_3
„ x „ „ „ „ „ 84 „ „ „ „

x = 97,29 G.-T.

es heißt 97,29 G.-T. Ton muß ich nehmen, um darin 84 G.-T. Ton minus Tonerde zu erhalten, der Rest bis 97,29, also 13,29 ist die im Tone enthaltene Tonerde und die Differenz bis 100 — also 2,71 G.-T. ist die Menge der erforderlichen Zugabe von Tonerde, um 16 % Tonerde zu erhalten.

Die Masse, die 16 % Tonerde (nach der auf lufttrockene Substanz umgerechneten Analyse 16,53 %) enthält, setzt sich also zusammen aus 97,29 % Ton und 2,71 % eingeführter chemisch reiner Tonerde. Auf diese Weise wurden Mischungen zusammengestellt, die nach der Tabelle auf Seite 63 einen Gesamtgehalt von Tonerde von 16 % resp. 16,53 % bis 40 % resp. 40,38 % aufwiesen, von welchen 2,71 % bis 30,51 % künstlich eingeführt war.

Diese Mischungen wurden erst trocken innig homogenisiert und auf die bereits beschriebene Weise mit der bis zur Erlangung des Normalkonsistenz-Zustandes nötigen Menge Wasser versetzt. Es stellte sich dabei, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, heraus, daß die Mischung zur Erreichung des Zustandes der Normalkonsistenz umsomehr Wasser brauchte, je mehr sie künstlich eingeführte, pulverförmige Tonerde enthielt. Diese im bestimmten Verhältnis aufsteigenden Zahlen veranlaßten mich, Beziehungen zwischen diesen und der Zusammensetzung des Gemenges zu suchen. Ich stellte diejenige Wassermenge fest, welche 1 gr der feinpulverigen Tonerde braucht, um zu einen Brei von derselben Konsistenz wie der Ton angemacht zu

Tabelle 1

Mischungen mit steigendem Tonerdegehalt.

100 gr der Mischung enthalten:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ton	97,29	93,81	90,34	86,86	83,39	79,91	76,44	72,99	69,49
eingeführte Tonerde	2,71	6,19	9,66	13,14	16,61	20,09	23,56	27,01	30,51
Gesamt-Tonerde .	16,00	19,00	22,00	25,00	28,00	31,00	34,00	37,00	40,00
Anmachewasser in %:	34,2	39,7	45,3	49,6	54,5	60,7	66,1	71,0	76,0
Trocken-Schwindung	10,0	10,6	10,8	11,0	11,2	11,6	12,0	12,4	12,6
Brenn-Schwindung	1,77	3,35	4,48	5,39	10,3	10,63	11,36	12,7	13,04
Total-Schwindung in %	11,60	13,6	14,8	15,8	20,4	21,0	22,0	23,6	25,0
Zerreißfestigkeit kg/qcm	13,2	13,5	12,9	12,9	11,3	12,1	10,2	8,3	6,9
Schmelzpunkt in S. K.	4	6	8	9	10	14	17—18	22	25—26
Porosität in %	12,01	11,76	13,47	15,62	10,0	10,0	10,10	13,77	17,04

werden. Es waren dazu 180 % nötig, es heißt 100 gr Tonerde waren imstande, 180 cbm Wasser aufzunehmen, also brauchten etwa das 6 fache von dem, was der Ton brauchte. Ich berechnete nun aus den Gemischen prozentual die auf den Ton entfallende Wassermenge besonders und diejenige auf die Tonerde entfallende, addierte diese und verglich sie mit den praktisch erhaltenen Zahlen. Diese lagen so nahe zusammen, daß ich den Gedanken, daß das Anmachewasser eines mechanischen Gemenges sich zusammensetzen müsse aus dem Anmachewasser seiner Mischungskomponenten, weiter verfolgte und an den Versuchen der Kollegen im Laboratorium, die gerade Mischungen von Ton und Normalsand herstellten, in der Weise kontrollierte, daß ich aus der prozentischen Zusammensetzung des Tons und Normalsandes und aus dem Anmachewasser dieser, die Summe des für jedes Gemisch nötigen Anmachewassers berechnete und mit den von ihnen erhaltenen Zahlen verglich. Auch hier lagen die Zahlen so nahe nebeneinander, daß man annehmen muß, daß der Satz, daß ein Gemisch zur Erlangung von Normalkonsistenz die Summe der Wassermengen braucht, die eine jede Komponente zur Erlangung derselben Konsistenz braucht, auch bei weiteren Untersuchungen seine Bestätigung finden wird. Ist auch dieser weder theoretisch, noch praktisch von großem Belang, so gibt er die Möglichkeit einer Kontrolle beim Anmachen von mech. Gemengen, verringert die Fehlerquellen und erleichtert das Auffinden des Zustandes der Normalkonsistenz, welche bei der Beurteilung der Schwindung von Bedeutung ist. Jedenfalls geht aus dem Besprochenen hervor, daß die Menge des Anmachewassers, wie ich schon früher erwähnte, bei solchen Gemischen absolut kein Kriterium sein kann für den Plastizitätsgrad, da mit Zunahme des künstlich eingeführten unplastischen Tonerde-Pulvers eine merkliche Abnahme der Plastizität zu konstatieren ist, während die Wasseraufnahmefähigkeit steigt. Die letzten Mischungen mit etwa 27,01 und 30,51 % eingeführter Tonerde, die die größte Menge Anmachewasser brauchten, waren bereits so unplastisch, daß es schwer hielt, aus ihnen Kegel zu formen, weil diese beim Herausnehmen aus der Form brachen.

Auch aus diesen Mischungen wurden wie beim Versuchston kleine Probesteine, Kegel und Achterformen angefertigt, das Schwindmaß eingezeichnet und die Probekörper an der Luft getrocknet. Die Trockenschwindung nimmt, wie sich gleichfalls aus der Tabelle ergibt, mit höherem Tonerde-Gehalt resp. mit höherer Wasseraufnahmefähigkeit zu, was auch einleuchtend erscheint. Also auch die Schwindung wird in solchen Fällen, wo der Ton mit unplastischen Stoffen, die aber

ein starkes Wassersaugvermögen und große Schwindung zeigen, aus der Reihe der indirekten Plastizitätsmesser geschoben.

Aus den Zahlen für die Zerreißfestigkeit ersieht man, daß dieselbe im umgekehrten Verhältnis zu der künstlich eingeführten Tonerde steht, obwohl diese kein ganz gesetzmäßiges Verhalten zeigen, was aber auf die bereits besprochenen Ursachen zurückzuführen ist. Die Tonerde wirkt hier als Magerungsmittel und setzt die Zugfestigkeit des Tones herab.

Was die Schwerschmelzbarkeit dieser Mischungen anbetrifft, so nimmt diese, wie nicht anders zu erwarten ist, mit zunehmendem Tonerde-Gehalt zu, und zwar so, daß der Schmelzpunkt der ersten Mischungen allmählich, derjenigen mit größerem Tonerde-Gehalt rapider in die Höhe steigt. Die Schmelzpunktskurve auf S. 75 veranschaulicht die Verhältnisse, wie sie in der Tabelle auf S. 63 ausgedrückt sind. Die Schmelzpunktsbestimmungen sind bis Mischung Nr. 5 im Seger-Ofen, von da ab im Deville-Ofen vorgenommen. Im Seger-Ofen, dessen Fassungsraum im Verhältnis zum Deville-Ofen groß ist, wurde bei der Schmelzpunktsbestimmung einer jeden Probemischung der Probekegel, der zunächst im Schmelzpunkt niedriger liegenden Mischungen, dessen Schmelzpunkt schon in einem vorigen Brand bestimmt war, nochmals aufgestellt und auf diese Weise der Schmelzpunkt jedesmal kontrolliert. Die im Deville-Ofen ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen mußten ohnehin der schweren Beobachtung wegen zweimal, manches Mal auch dreimal wiederholt werden.

Zur Bestimmung der Brennschwindung wurden die Probesteine der Mischungen 1—4 im Seger-Ofen bei S. K. 1 gebrannt, die der Mischungen 5—9 bei S. K. 8. Obwohl zur genauen Beurteilung der Brennschwindung einer jeden einzelnen Mischung, deren Schmelzpunkte sich stark verrücken, auch eine individuelle Behandlung einer jeden Mischung beim Brennen nötig wäre, so mußte davon bei der schon ohnehin großen Anzahl von Brennversuchen und sonstigen zeitraubenden Manipulationen abgesehen werden und die Probesteine so gebrannt werden, daß mehrere Mischungen mit verschiedenem Schmelzpunkt einer gemeinsamen Brenntemperatur ausgesetzt waren, die bei manchen Mischungen nahe ihrem Schmelzpunkte, bei anderen dagegen ziemlich weit davon entfernt liegt.

Die Brennschwindung zeigt ein der Trockenschwindung analoges Verhalten, indem sie mit zunehmendem Tonerde-Gehalt zunimmt. Auch dieses Verhalten scheint insofern ganz in der Ordnung zu sein,

wenn man berücksichtigt, daß die feinpulverige Tonerde, für welche man wie gesagt 180 % Wasser zum Anmachen braucht, und die eine Trockenschwindung von 13,2 % zeigte — bei S. K. 1 gebrannt, eine Brennschwindung von 18 % zeigte.

Das plötzliche Ansteigen der Brennschwindung bei der Mischung Nr. 5 erklärt sich mit der, aus oben besprochenen Ursachen, bedeutend erhöhten Brenntemperatur, die nicht im Verhältnis zum aufsteigenden Tonerde-Gehalt steht. Es ist auch diesem Umstande zuzuschreiben, daß bei beiden Bränden diejenigen Probesteine, deren Schmelztemperatur näher der Brenntemperatur liegen, eine schwache Sinterung und dunkle Färbung zeigen.

Das ist der Fall bei den Mischungen Nummer 1, 2, 5, 6 und 7. Bemerkenswert ist aber dabei, daß mit zunehmendem Tonerde-Gehalt der Sinterungspunkt sich immer mehr vom Schmelzpunkt entfernt. So zeigen die Probesteine 5, 6 und 7, bei S. K. 8 gebrannt, mehr oder weniger Anzeichen von Sinterung, obwohl ihr Schmelzpunkt bei S. K. 10 (Nr. 5) resp. S. K. 14 (Nr. 6) und S. K. 17—18 (Nr. 7) liegt. Sie weichen daher in dieser Beziehung immer mehr vom Versuchston ab, dessen Sinterungspunkt nahe der Schmelztemperatur lag.

Die Porosität zeigt bei beiden Bränden ein der Brenntemperatur proportionales Verhalten; die dichter gebrannten Steine, es heißt diejenigen, deren Schmelzpunkt näher der Brenntemperatur liegt, weisen, unabhängig von ihrem Tonerde-Gehalt, eine geringere Porosität auf, als die im Vergleich zu ihrem Schmelzpunkt niedriger gebrannten. Bei keiner Probe liegt aber die Porosität niedrig genug, um dieselbe als klinkerartiges Gemisch betrachten zu können.

KAPITEL VI.

Mischungen mit aufsteigendem Tonerdehydrat-Gehalt.

Die Tonerde sollte in diesem Falle als gallertartiges Tonerdehydrat in den Ton eingeführt werden und der Einfluß derselben auf die Erhöhung der Plastizität und Schwerschmelzbarkeit im Vergleich zu der Wirkung der wasserfreien Tonerde beobachtet werden.

In Anlehnung an die Rohland'sche Theorie von den kolloïdal gelösten Stoffen im Tone lag der Gedanke nahe, die Tonerde in Form

von kolloïdal gelöstem Tonerdehydrat in den Ton einzuführen und durch natürliche oder durch den elektrischen Strom hervorgerufene Hydrolyse eine Koagulation herbeizuführen, von welcher ja nach Rohland der Eintritt der plastischen Eigenschaften abhängig ist. Zur Herstellung einer kolloïdalen Lösung von Tonerdehydrat kamen zwei Verfahren in Betracht: das eine von Crum aus essigsaurer Tonerde, das andere von Graham durch dialytische Zersetzung einer Lösung von Tonerdehydrat in Chloraluminium. Das erstere Verfahren ist gebunden an eine genaue Einhaltung der Zersetzungstemperatur des Aluminiumacetates und an eine gleichmäßige Erhitzung an allen Stellen, um der Bildung von entwässerter Al_2O_3 vorzubeugen, die sich dann in Wasser nicht löst, so daß von diesem Verfahren von vornherein abgesehen wurde. Aber auch das andere Verfahren, nach welchem Tonerdehydrat, das frisch gefällt sein muß, in Aluminiumchlorid gelöst wird und durch Dialyse vom $AlCl_3$ befreit wird, indem das Kristalloïd durch die Pergament-Membrane hindurchdiffundiert, während das Tonerdehydrat kolloïdal gelöst zurückbleibt, war nicht durchführbar, weil sich ihm unüberwindliche Schwierigkeiten, in Anbetracht der für diese Versuche nötigen Mengen von Tonerdehydrat, in den Weg stellten. So würde ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 1 l Aluminiumchlorid plus darin gelöstem Tonerdehydrat, welches einen Dialysator von mittlerer Größe füllen würde, etwa 1 gr Tonerde gelöst enthalten. Zur Dialyse einer solchen Menge würden nach Angaben in Mussprat etwa 20—25 Tage nötig sein. Da die Versuche mit Tonerdehydrat bezüglich Feuerfestigkeit und Plastizität eine ungefähre Menge von etwa 200 gr Tonerde in Form von Tonerdehydrat erforderten, so blieb nichts anderes übrig, als die Tonerde als frisch gefälltes gallertartiges Tonerdehydrat einzuführen. Zur Fällung des Tonerdehydrats kam als geeignetstes Salz der Kalialaun in Betracht. Zu diesem Zweck wurde technich reiner Alaun, der nur geringe Spuren von Fe enthielt, auf seinen Tonerde-Gehalt bestimmt. Dieser ergab einen Gehalt von 9,28 % Al_2O_3. Aus diesem Tonerde-Gehalt wurde diejenige Menge Alaun berechnet, welche nötig war, um aus ihr eine bestimmte Menge Tonerde in Form des gallertartigen Tonerdehydrats zu erhalten und dieses aus der genau eingewogenen, in Wasser gelösten, Alaunmenge quantitativ ausgefällt, abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Vorbereiten des Tonerdehydrats für eine jede Versuchsmischung war überaus zeitraubend, besonders das Auswaschen des Niederschlages, welcher mit Zähigkeit die Sulfate zurückhielt und bei größeren Mengen nach tagelangem Auswaschen erst ein Filtrat lieferte, das keine Reaktion auf Schwefelsäure zeigte. Da be-

kanntermaßen die Kolloïde eine unbestimmte Löslichkeit gegen Wasser haben, so durfte das Waschen mit destilliertem Wasser nicht übertrieben werden. So lange noch das Filtrat auf Schwefelsäure Reaktion zeigte, also H_2SO_4 Salze oder Elektrolyte zugegen waren, gegen welche die kolloïdalen Lösungen, wie bereits besprochen, empfindlich sind, konnte das Auswaschen ohne Gefahr einer Lösung von Tonerdehydrat vor sich gehen; später mußte das Filtrat ausgekocht werden, um sicher zu sein, daß kein Verlust von Tonerdehydrat durch Lösung eintreten könne. Auf diese Weise wurden die Quantitäten Tonerdehydrat gefällt, die einem wasserfreien Tonerde-Gehalt von 1 %, 1,50 %, 2,71 %, 6,19 %, 9,66 % und 13,14 % in 100 Teilen der Mischung aus Ton und Tonerdehydrat entsprachen. Die letzten vier Proben (siehe Tabelle auf S. 71) sind absichtlich so gewählt, daß sie den in der Tonerde-Versuchsreihe mit Nummer 1, 2, 3 und 4 bezeichneten Proben genau in ihrem Ton- und Tonerde-Gehalt entsprechen, nur mit dem Unterschied, daß in diesen Proben die Tonerde dem Ton in Form von Tonerdehydrat eingeführt worden ist. Die gefällten Tonerdehydrat-Mengen wurden vom ausgebreiteten Filter sorgfältig in eine Schale gespült, so daß nichts vom Niederschlag verloren ging und die nach Tabelle 2 auf S. 71 zugehörige Menge Ton hinzugegeben. Durch das starke Wassersaugvermögen des Tonerdehydrats, sowie das Spülwasser entstand bei der Vermengung mit dem Ton, namentlich bei den tonerdehydratreichen Verbindungen ein dünnflüssiger Brei, der selbst dort, wo kein Spülwasser hinzukam, es heißt dort, wo der Ton erst mit der Menge Tonerdehydrat vermengt wurde, die sich leicht vom Filter loslöste, dünnflüssiger war, als erst das Tonerdehydrat allein. Fast durchweg wurde dabei beobachtet, daß das Tonerdehydrat allein vor seiner Vermengung mit dem Ton mehr Wasser aufzunehmen und zurückzuhalten imstande war, als dieselbe Menge Tonerdehydrat mit dem Tone gemengt. Das Gemenge von Ton und Tonerdehydrat wurde so lange durchgearbeitet, bis eine innige Mischung sämtlicher Teile anzunehmen war. Da die Gemenge sehr wasserhaltig waren, so wurde, um die Masse in den Zustand der Normalkonsistenz überzuführen, Probe Nr. 13 mit einem Tonerdehydrat-Gehalt von 2,71 % auf das Wasserbad gebracht, um das überschüssige Wasser zu vertreiben; dabei stellte sich heraus, daß die Masse, je länger sie auf dem Wasserbade stand, immer mehr an Plastizität einbüßte, der Zusammenhang immer lockerer und die Masse immer brüchiger wurde. Die Masse zeigte bei der Erhitzung eine, durch ein eingestecktes Thermometer festgestellte Maximal-Temperatur von 60 ° C. Von dem Gesichtspunkt ausgehend, daß Tonerdehydrat enthaltende Massen durch Erhitzung umso

mehr an Plastizität einbüßen, je mehr das Hydratwasser aus dem $Al_2(OH)_6$ ausgetrieben wird, und daß möglicherweise die Erscheinung der Abnahme der Plastizität der Tone beim künstlichen Trocknen, von welcher Bock spricht, auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist, wurde ein weiteres Erhitzen der ganzen Probemassen unterlassen und die Mischung Nr. 13 neu hergestellt. Von jeder Mischung wurden aber kleine Probemengen entnommen, die in kleinen Porzellanschalen im Trockenschrank einer Anfangstemperatur von 60 ° C ausgesetzt, bei welcher dieselben mehrere Stunden erhalten wurden. Es wurde dabei festgestellt, daß schon bei dieser Temperatur erhitzt, eine merkliche Abnahme der Plastizität wahrzunehmen ist, und daß diese mit größerem Tonerdegehalt und höherer Temperatur immer mehr und mehr abnimmt. Hat man die Massen bis auf 300 ° C erhitzt, so sind die in der Masse lagernden Tonerdehydrat-Partikelchen so eingetrocknet, daß sie beim Anmachen mit Wasser nur langsam und wenig Wasser wieder aufnehmen, spröde bleiben und die Masse unplastisch machen. Ein in dieser Richtung mit Tonerdehydrat vorgenommener Versuch zeigte ein vollständig analoges Verhalten: an der Luft getrocknet und wieder mit Wasser versetzt, nahm es letzteres begieriger auf, war geschmeidiger und plastischer als eine bei 200 ° resp. 300 ° getrocknete und später wieder mit Wasser versetzte Probe. Aus diesem Grunde sind diese Erscheinungen auch bei den tonerdereicheren Verbindungen am markantesten ausgeprägt. Die Proben Nr. 15 und Nr. 16 mit einem Tonerdehydrat-Gehalt von 9,66 % resp. 13,14 % waren nach längerem Erhitzen bei einer konstanten Temperatur von 60 ° C so unplastisch geworden, daß der dünnste Strang aus diesen Massen ohne die geringste Biegung brach und eine glatte Kugel ohne Risse an den Rändern überhaupt nicht zu verformen war. Diese Mischungen waren viel unplastischer als die ihnen entsprechenden Tonerde-Mischungen.

So gestalteten sich die Verhältnisse bei den Tonerdehydrat-Mischungen beim Erwärmen. Nachdem nun auf diese Weise konstatiert worden ist, daß ein Erwärmen des Tonbreies diesen zum Teil seiner plastischen Eigenschaften beraubt, wurden die übrigen Mischungen bis zur Normalkonsistenz an der Luft getrocknet, was bei den tonerdehydratreichen Verbindungen sehr lange dauerte, weil das Tonerdehydrat das Wasser begierig zurückhält und nur langsam an die umgebende Luft abgibt. Die bis zur Normalkonsistenz getrockneten Tonmischungen wurden, wie bei den früheren Proben, zu Achterformen, kleinen Probesteinen und Kegeln verformt. Bei diesen Mischungen kam es hauptsächlich darauf an, wenigstens subjektiv, auf

die bereits beschriebene Weise die plastischen Eigenschaften zu untersuchen und dasjenige Verhältnis von Ton und Tonerdehydrat festzustellen, das in Bezug auf Plastizität die vollkommensten Eigenschaften aufwies. Ich habe bereits die Unvollkommenheiten dieser Prüfungsweisen mehrfach betont und will hier nur bemerken, daß bei diesen Plastizitätsprüfungen sich geringfügige Unterschiede allerdings der Beobachtung entziehen, daß aber im Allgemeinen der Charakter des Gemisches sich sehr gut wahrnehmen läßt, was sich durch Wiederholung der Versuche auch bestätigt hat. So zeigte von den Gemischen der ersten Tonerdehydrat-Reihe mit dem Tonerdehydrat-Gehalt von 1 % bis 13,14 % diejenigen Gemische mit 1,00 % bis 1,50 % die größten plastischen Eigenschaften, während ein höherer Tonerdehydrat-Gehalt diese immer mehr und mehr herabdrückte. Nun konnte, da diese Mischungen den geringsten Gehalt an Tonerdehydrat aufwiesen, trotz der im Vergleich mit dem unvermischten Ton bedeutend erhöhten Plastizität, der Anschein erweckt werden, daß ein Zusatz von 1,00 % bis 1,50 % möglicherweise schon nicht das günstige Verhältnis zur Erhöhung der Plastizität ist, weil wir wohl in aufsteigenden Mengen von Tonerdehydrat gemengte Proben, nicht aber in niedriger als 1,00 % bis 1,50 % gemengte beobachten konnten.

Es wurde daher eine neue Versuchsreihe von Probemischungen von Ton und Tonerdehydrat hergestellt, und zwar die mit Proben von viel geringerem Tonerdehydrat-Gehalt, nämlich mit 0,217 % (Misch. Nr. 18, Tab. S. 71) beginnend, bis zu 5,00 % Tonerdehydrat enthielt. Nebenbei bemerkt, wurde bei diesen Proben immer mit dem unvermischten Tone begonnen, um Abweichungen von demselben besser beobachten zu können. Auch bei der zweiten Tonerdehydrat-Versuchsreihe lagen die Verhältnisse so, daß die Plastizität mit der Einführung von geringen Mengen Tonerdehydrat stark zunahm bis zu einem Gehalt von 1,00 % — 1,50 % Tonerdehydrat. Von da ab ging die Plastizität wieder herunter. Die Massen wurden brüchig, ein Strang aus ihnen hergestellt, ließ sich immer weniger, ohne Risse an der Biegungsstelle aufzuweisen, biegen, riß man einen zylindrischen Strang mit einem Ruck auseinander, so war die Rißfläche kreisförmig, zeigte also keinen ausgezogenen Kegel, wie ihn die Massen mit 1,00 % resp. 1½ % Tonerdehydrat in sehr schöner Weise zeigten.

War schon eine Bestätigung der richtig gemachten Beobachtungen darin gefunden, daß bei beiden Reihen dieselben Erscheinungen an den Tag traten, so konnte noch ein weiterer indirekter Beweis dafür

Tabelle 2

Mischungen mit aufsteigendem Tonerdehydrat-Gehalt

Reihe 1

100 gr der Mischung enthalten:	Nr. 10	Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13	Nr. 14	Nr. 15	Nr. 16			
Ton	99,00	98,50	98,00	97,29	93,81	90,34	86,86			
eingeführtes Tonerdehydrat[1])	1,00	1,50	2,00	2,71	6,19	9,66	13,14			
Gesamte Tonerde . . .	14,54	14,97	15,40	16,00	19,00	22,00	25,00			
Trocken-Schwindung in %	14,4	16,0	16,0	17,6	20,0	32,0	41,0			
Brenn-Schwindung in %	durch reduzierendes Feuer vernichtet				8,75	5,58				
Total-Schwindung in %					27,00	35,8				
Zerreißfestigkeit lufttrocken kg/qcm	46,78	37,5	20,3	5,347	1,96	1,75	Die Schwindung ist so gross, dass die Köpfe der 8-Form von den Klammern des Zerreissapparates nicht gehalten werden.			
Schmelzpunkt in S. K.	3—4	5	6	7	10	14				

Reihe 2

100 gr der Mischung enthalten:	Nr. 18	Nr. 19	Nr. 20	Nr. 21	Nr. 22	Nr. 23	Nr. 24	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 27
Ton	99,783	99,566	99,362	99,138	99,00	98,50	98,00	97,00	96,00	95,00
Tonerdehydrat[1])	0,217	0,434	0,638	0,862	1,00	1,50	2,00	3,00	4,00	5,00
Zerreißfestigkeit in formweichem Zustand kg/qcm	1,539	1,545	1,520	1,611	1,635	1,691	1,462	1,323	1,210	0,615

[1]) Die Zahlen drücken immer den Gehalt an wasserfreiem Al_2O_3 aus.

darin ersehen werden, daß die Zerreißfestigkeit sich in auffallender Weise mit der Einführung von Tonerdehydrat änderte. So zeigten von der ersten Tonerdehydrat-Reihe die Proben Nummer 10 und 11 mit 1,00 % bezw. 1,50 % Tonerdehydrat für die Zerreißfestigkeit, die im Vergleich mit dem unvermischten Ton, enormen Zahlen von 46,78 kg resp. 37,5 kg pro qcm, während, wie bereits erwähnt, der Ton selbst nur eine Zerreißfestigkeit von 13,4 kg pro qcm aufwies; diese hatte sich also bei diesen Proben, die auch die plastischen Eigenschaften in vollkommenster Weise aufzuweisen hatten, um fast das 3—4 fache vergrößert; mit konstatiertem Abnehmen der Plastizität nimmt auch die Zerreißfestigkeit (Tab. 2 S. 71) ab. Es ist hier zum zweiten Mal das Hand in Hand gehen der Plastizität mit der Zerreißfestigkeit konstatiert, allerdings ist das Verhalten in dieser Hinsicht nicht immer ein gesetzmäßiges und namentlich bei kleinen Abweichungen im Plastizitätsgrade, wie bei den Tonerde-Mischungen sind häufig Anomalien wahrzunehmen. Aber es liegt kein anderer Grund vor, als diese Anomalien, wie bereits ausgeführt, der Ungenauigkeit im Vorbereiten der Probekörper, der technischen Unvollvollkommenheit dieser, zuzuschreiben. Ich bin nach Ausführung der Versuche geneigt, der Zerreißfestigkeit des Tones im lufttrockenen Zustande für die Beurteilung der Plastizität eine größere Bedeutung beizumessen, als irgend einem anderen Faktor der indirekten Prüfungsmethoden, wie Anmachewasser, Schwindung etc. Aber selbst dem Zerreißen im formweichen Zustand ist wegen des großen Einflusses geringer Mengen des Anmachewassers kein Vorzug zu geben. Um zu untersuchen, wie die Zerreißfestigkeit im formweichen Zustand zum Ausdruck gelangt, wurden aus den Mischungen der zweiten Tonerdehydrat-Reihe Achterformen geformt, die sofort im formweichen Zustand zerrissen wurden. Auch hier lagen die natürlich sehr geringen Festigkeitszahlen etwa so, daß sie, mit einer geringen Abweichung bei Nr. 20 (Tab. S. 71) bis zu einem Tonerdehydrat-Gehalt von etwa 1,50 % in die Höhe gingen, von da ab wieder nach unten gingen. Erwähnenswert ist, daß das Volumverhältnis von 1,00 % — 1,50 % Tonerdehydrat zu 99,00 % resp. 98,50 % Ton durchaus nicht so gering ist, wie es die Zahlen ausdrücken; 1,50 gr Al_2O_3 haben in Form des gefällten gallertartigen $Al_2(OH)_6$ ein größeres Volumen als die 98,5 gr Ton; bei den Mischungen mit 13,14 % Tonerde (als Hydrat) ist das Volumen der Tonmasse im Vergleich mit dem des Tonerdehydrats ein nur sehr geringes. Selbstverständlich ist es hier, daß mit zunehmendem Tonerdehydrat-Gehalt auch die Trockenschwindung stark zunimmt, weil das Tonerdehydrat viel Wasser zu binden imstande ist.

So weisen die Proben mit 1,00 % $Al_2(OH)_6$ eine Trockenschwindung von 14,4 %, die mit 1,50 % eine solche von 16,0 % u. s. w. Die Brennschwindung konnte nur bei den Proben Nummer 14 und 15 ermittelt werden, weil die anderen durch reduzierendes Feuer im Seger-Ofen geschmolzen waren und eine Wiederholung dieses Versuches, wie in einem gleichen Falle bei den Tonerde-Mischungen, wegen der Schwierigkeit der Bereitung der Mischungen, nicht ausgeführt wurde. Die einigen Zahlen zeigen, daß zwar die Brennschwindung im Vergleich mit der Trockenschwindung nicht sehr groß, die Totalschwindung aber in dem einen Falle fast doppelt, in dem anderen mehr als doppelt so groß ist, als bei den analogen Tonerde-Mischungen Nummer 2 und 3 (S. 63).

War schon das Verhalten der Mischungen mit Tonerdehydrat in Bezug auf Erhöhung der Plastizität und Zerreißfestigkeit interessant, so eröffnete sich ein ganz neuer unvorhergesehener Gesichtspunkt bei den Schmelzbarkeitsversuchen.

Die Schmelzpunktsbestimmungen der nach Tab. 2 Reihe 1 (S. 71) hergestellten Massen wurden im Seger-Ofen vorgenommen. Es ergab sich schon bei der ersten Probe Nr. 10, die nur 1,00 % eingeführte Tonerde in Form des Hydrats enthielt, daß der Schmelzpunkt derselben fast ebenso hoch lag, als die Probe Nr. 1 (S. 63), die 2,71 % Tonerde (wasserfrei) enthielt; die nächste Probe der Tonerdehydrat-Reihe Nr. 11, die nur 1,50 % Tonerdehydrat enthielt, hatte bereits einen höheren Schmelzpunkt als Probe Nr. 1, welche sie im Gehalt an Tonerde überragte. Noch besser zeigen diese Abweichungen die Proben Nummer 13, 14 und 15, die genau gleiche Mengen Al_2O_3 wie die Proben Nummer 1, 2 und 3 enthalten, nur im ersten Fall als Hydrat, im zweiten — als entwässerte Al_2O_3. So schmilzt Nr. 1 bei S. K. 4 — Nr. 13 — bei S. K. 7; der Schmelzpunkt der Mischung Nr. 2 liegt bei S. K. 6 — derjenige der Mischung Nr. 14 — bei S. K. 10, ebenso der Schmelzpunkt der Mischung Nr. 3 — bei S. K. 8 — der der Mischung Nr. 15 bei S. K. 14. Wir sehen also, daß mit höherem Tonerdehydrat-Gehalt der Schmelzpunkt immer mehr abweicht von den Massen mit Tonerde, die in genau gleichen Mengen, nur in anderer Form in der Masse enthalten ist, und daß die bloße hydratische Form des Tonerdehydrats eine ziemlich bedeutende Erhöhung des Schmelzpunktes zur Folge hat.

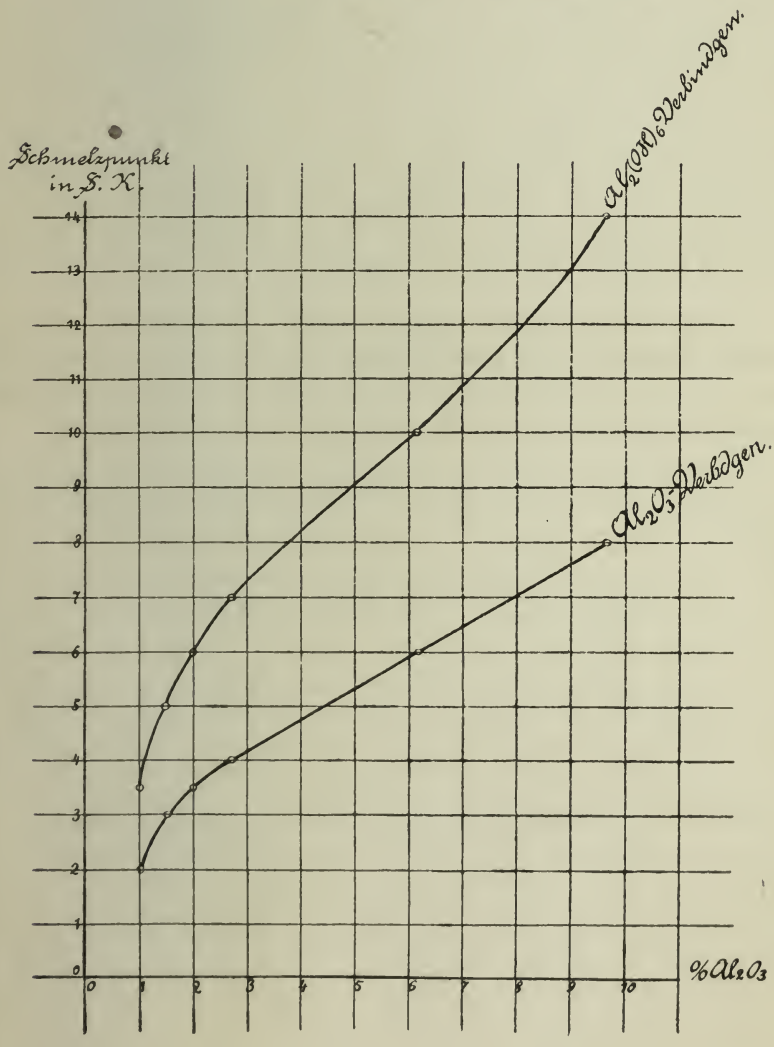
Diese interessante und überraschende Tatsache, aus welcher sehr wichtige Konsequenzen in Bezug auf Schmelzvorgang und Feuerfestigkeit gefolgert werden kann, mußte natürlich, um jeden Zweifel

zu beseitigen, kontrolliert werden. Es war kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß irgend welche Nebenerscheinungen hier eine Rolle spielen könnten, denn würde der technische Alaun, welcher zur Herstellung des Tonerdehydrats benutzt wurde, durch die Spuren Fe, die er enthält, irgend welchen störenden Einfluß ausgeübt haben, so mußte die Wirkung eine umgekehrte sein, es heißt die Tonerdehydrat-Mischungen müßten im Schmelzpunkt niedriger stehen, als die Tonerde-Mischungen; dasselbe wäre der Fall, wenn bei den Operationen, wie Fällen, Filtrieren und Abspülen des Niederschlages irgend welche Verluste entstanden wären. Dennoch wurden die Versuche wiederholt und zwar wurde dieses Mal zur Fällung des Tonerdehydrats chemisch reiner Alaun verwendet, in welchem der Tonerde-Gehalt zweimal bestimmt wurde und beide Mal fast genau dasselbe Resultat von 10,60 % Al_2O_3 ergab. Aus diesem wurden diejenigen Tonerde-Mengen gefällt, die den Massen Nummer 10—16 (S. 71) entsprachen, und zwar dieses Mal in geringen Mengen, um sicher zu sein, daß im Punkte der Homogenisierung auch keine Ungenauigkeiten unterlaufen könnten. So wurde von jeder Probe insgesamt (Ton + Tonerde) nur 10 gr Substanz hergestellt, in der Reibschale mit dem Pistill durchgerieben und die ganze Masse für Probekegel verwendet, von welchen im Durchschnitt drei Stück geformt wurden; da die Schmelzversuche immer so ausgeführt wurden, daß im nächstfolgenden Brande der Schmelzpunkt der bereits bestimmten Probemasse kontrolliert wurde, so hatte man in dem Gleichbleiben des Schmelzpunktes einen Beweis für die innige Mischung der Masse mit dem Tonerdehydrat. Nun genügte es aber nicht, die Probekegel der Tonerdehydrat-Mischungen für sich allein zu brennen, weil etwaige Unterschiede im Brennprozeß, namentlich in der Brennatmosphäre, Abweichungen von den Schmelzpunkten der Tonerde-Mischungen ergeben könnten, die zu falschen Schlüssen verleiten würden. Es wurden daher analoge Tonerde- und Tonerdehydrat-Mischungen zusammen aufgestellt und einer gemeinsamen Schmelzpunktsbestimmung unterzogen.

Da für die Massen Nummer 10, 11 und 12 keine parallelen Tonerde-Massen vorhanden waren, so wurden diese hergestellt und so in 6 Versuchen die Schmelzpunktsbestimmungen der Ton-Tonerde- und Ton-Tonerdehydrat-Mischungen ausgeführt. Die nach dem Gehalt an Al_2O_3 gleichen Verbindungen, wie sie in nebenstehender Tabelle immer in einer Rubrik stehen, wurden stets in einem Brande bestimmt.

Die Ergebnisse waren, wie sie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich sind, genau dieselben wie früher.

Schmelzpunkte der Ton-Tonerde- u. Ton-Tonerdehydrat-Mischungen.						
die Mischungen enthalten: Ton . .	99,00	98,50	98,00	97,29	93,81	90,34
die Mischungen enthalten: Tonerde .	1,00	1,50	2,00	2,71	6,19	9,66
Schmelzpunkte in S. K.						
der Mischungen mit Al_2O_3	2	3	3—4	4	6	8
„ „ „ $Al_2(OH)_6$	3—4	5	6	7	10	14



Es ist also damit der Beweis erbracht, daß durch die hydratische Form der Tonerde eine Verzögerung im Schmelzprozeß eintritt und diese Verzögerung ist umso größer, je mehr hydratische Substanz in der Verbindung zugegen ist, wie sich aus dem Divergieren der beiden Kurven auf S. 75 ergibt.

Ich komme nun zum Schluß und fasse die Ergebnisse meiner Untersuchungen wie folgt zusammen, wobei ich die sich ebenfalls aus den Untersuchungen ergebenden, aber bereits bekannten Tatsachen, wie z. B. die Wirkung der Tonerde auf die Erhöhung der Schwerschmelzbarkeit etc., nicht in diese hineinziehe:

1. Die Wirkungsweise der einzelnen Komponenten der natürlich vorkommenden Tone ist in Bezug auf Wasseraufnahmefähigkeit, Schwindung etc. eine andere, als die der künstlich hergestellten Mischungen aus Ton und irgend einem anderen Stoff. Bei ersteren vermag wohl die Wasseraufnahmefähigkeit, sowie die Schwindung einen Anhaltspunkt für die Beurteilung des Plastizitätsgrades abzugeben, bei letzteren durchaus nicht; vielmehr richten sich beide Eigenschaften nach dem Charakter des künstlich eingeführten Gemengteiles.

2. Die Zerreißfestigkeit des Tones resp. Tongemenges im lufttrockenen Zustande kann einen Anhaltspunkt für den Plastizitätsgrad abgeben, wenn die Zerreißkörper unter stets gleichen Bedingungen hinsichtlich der Druckanwendung beim Verformen hergestellt sind.

3. Die Abnahme der Plastizität der Tone beim künstlichen Trocknen oder Erhitzen braucht nicht auf die dadurch bewirkte Zerstörung der Mikroorganismen zurückgeführt zu werden, sondern kann durch eine Enthydratisierung der kolloïdalen Substanzen bewirkt sein, welche eine Verminderung der plastischen Eigenschaften zur unbedingten Folge hat. Beim natürlichen Trocknen an der Luft behalten diese kolloïdalen Substanzen, sowie auch der Ton, von dem sie, nach Versuchen von Koerner, Lucas, Rohland, Foerster, einen Bestandteil bilden, einen gewissen Grad von Feuchtigkeit —, das hygroskopische Wasser, welches durch die hygroskopischen Eigenschaften der Kolloïdsubstanzen bedingt ist; beim Erhitzen geben die Kolloïdsubstanzen Wasser ab und erleiden eine molekulare Veränderung. Künstlich auf 200 ° — 300 ° erhitztes Tonerdehydrat besitzt im merklich wahrnehmbarem Maße nicht mehr die Wasseraufsaugefähigkeit, wie natürlich an der Luft getrocknetes; eine Abnahme dieser Fähigkeit findet schon bei viel niedriger Temperatur statt, was aus den Versuchen hervorgeht.

4. Die Einverleibung des Tonerdehydrats in dem Ton und die dadurch möglich gemachte Erhöhung der Plastizität erstreckt sich nicht bis ins Unendliche, sondern ist begrenzt durch die Aufnahmefähigkeit des Tons für das Tonerdehydrat. Diese Aufnahmefähigkeit ist eine eng begrenzte, es heißt der Ton kann verhältnismäßig nur geringe Mengen (einige %) vom Tonerdehydrat mit Vorteil für seine plastischen Eigenschaften in sich aufnehmen. Ob diese Aufnahmefähigkeit mit der von Rohland gemachten Annahme von dem Gehalt an noch kolloïdal gelösten —, oder bereits koagulierten kolloïdalen Substanzen, die im ersten Falle wohl, — im zweiten nicht mehr imstande sind, sich mit anderen kolloïdalen Substanzen zu vermengen, sie in sich aufzunehmen, — zusammenhängt, kann aus diesen Versuchen nicht gefolgert werden, weil nur mit einem Ton Versuche angestellt worden sind. Ebenfalls kann nicht gefolgert werden, ob und in welcher Weise die Wirkung verschieden ist, zwischen einer gleichen Menge bereits im Ton natürlich vorhandenen und künstlich eingeführten Kolloïdsubstanz. Berechtigt ist die Annahme, daß auch hier die Bindungsverhältnisse und die Vereinigung der Stoffe von Bedeutung ist.

5. Ein Gehalt an Tonerdehydrat im Ton bewirkt im Vergleich mit einem genau gleichen Gehalt an Tonerde[1]) eine Erhöhung des Schmelzpunktes.

Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Erkenntnis des Schmelzvorganges und Beurteilung des Schmelzpunktes aus der chemischen Zusammensetzung. Denn nimmt man an, daß das Austreiben des an den Kolloïden gebundenen Hydratwassers einen Teil der Wärme verbraucht, die sonst zum Schmelzen der Verbindung nötig ist, und daß dadurch der Eintritt des Schmelzvorganges verzögert wird, so muß der Schmelzpunkt mehr oder weniger vom Gehalt an hydratischen Verbindungen wie Tonsubstanz, Tonerdehydrat, Eisenhydroxyd, zum Unterschied von den Oxyden dieser Verbindungen (Al_2O_3, Fe_2O_3) beeinflußt werden, zweitens, und was die Hauptsache ist, steht eine Verbindung von Ton mit Tonerdehydrat nach einer Temperatur, bei welchem dieses Hydratwasser schon vertrieben und das Tonerdehydrat in Tonerde übergeführt ist, also nachdem beide Mischungen, die des Tons mit Tonerdehydrat und die des Tons mit Tonerde, einander gleich geworden sind, dennoch im Feuer länger als eine Verbindung von Ton mit einer dem Tonerdehydrat genau gleich großen Menge Tonerde, so beweist das, daß bei der Tonerdehydrat-Verbindung ein

[1]) in beiden Fällen eine gleiche Menge von Al_2O_3.

Prozeß verzögert worden ist, der bereits früher, bei niedrigerer Temperatur, bei den Tonerde-Verbindungen vor sich gegangen ist.

Wir haben hier vielleicht einen Beweis für die Ludwig'sche Vermutung, daß die Stoffe im festen Zustande aufeinander wirken und eine Lösung bilden.[1])

Bei der Beurteilung des Schmelzpunktes aus der chemischen Zusammensetzung wird man aber einen neuen Faktor zu berücksichtigen haben, den man bisher außer acht gelassen hat. Daß im Tone hydratische Verbindungen vorhanden sind, wird durchweg zugestanden und steht einmal fest, daß ein Gehalt an Tonerdehydrat den Schmelzpunkt anders beeinflußt, als ein solcher von Tonerde, so muß bei Beurteilung des Schmelzpunktes diesem Umstande Rechnung getragen werden.

Möglicherweise sind zum Teil hier die Erklärungen dafür zu suchen, daß Tone von gleicher chemischer Zusammensetzung (wie sie die heutigen Bestimmungsmethoden ergeben) eine Abweichung in den Schmelzpunkten zeigen.

Allerdings wird man, um diesem Gegenstand auf den Grund gehen zu können, Methoden ausfindig machen müssen, die Hydroxyde für sich allein und die Oxyde für sich zu bestimmen.

---

[1]) S. Seite 15.

Schwindfrei
gebrannten Ton

40 % Tonerde, Feuerfestigkeit S. K. 33/34
und ebensolchen Rohton

rohen hochfeuerfesten Ton

44 % Tonerde, S. K. 35/36

reinweißbrennende
Steingut- und Arbeitstone

leichtsinternde Plattentone

weiß- und gelbbrennend

erprobte Kapseltone

in zuverlässig gleichbleibender Qualität

liefert

Jacob Gerner,
Leipzig 5.

Fernsprecher: 3115, 12201 :: :: Drahtanschrift: Kaolin

Vereinigte
Wildstein-Neudorfer Tonwerke
Eger (Böhmen)

Hochplastischer fetter

Ia Blau-Ton:

Ia Kapselton ✣ ✣ ✣ Ia Rohkaolin (sandfrei)

Vorzüglichste hochfeuerfeste

Schamotte-Tone:

Hochprima feuerfester, plastischer Wildsteiner

Glashafenton

Hervorragend für die Chamotte- und Glasindustrie!

Rein weiss brennender

Ia Steingut-Ton:

Konkurrenzlose Qualität
: eisen- und sandfrei :

Feuerfestigkeit SK 36, $AL_2 O_3$ 44,78 %

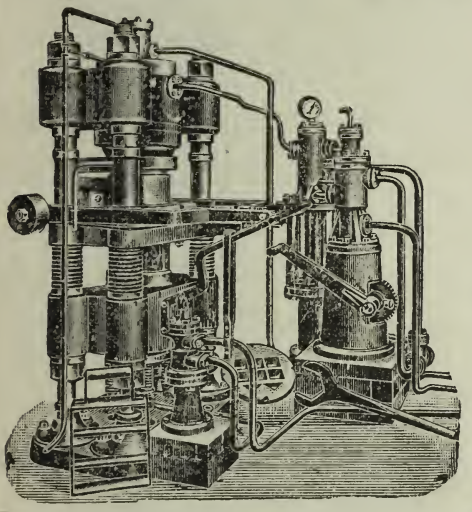
Hervorragend für die gesamte Feinkeramik

Vereinigte
Wildstein-Neudorfer Tonwerke
Eger (Böhmen)

Trierer Eisengiesserei und Maschinenfabrik

vorm. Aug. Feuerstein, A.-G., Trier (Mosel).

Spezialfabrik für **hydraulisch-automatische Vierplattenpressen** für **Wand- und Fussbodenplatten.**
Garantierte Tagesleistung: **12000 einwandfreie Normalplatten.**



Ueber 400 Millionen Normalplatten

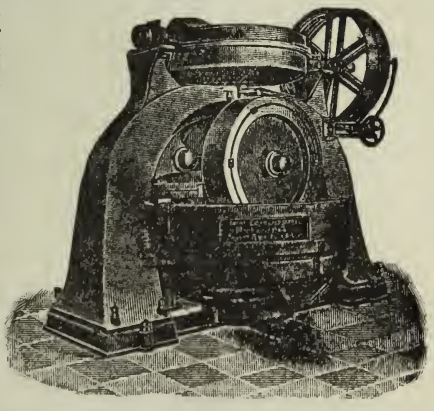
werden heute jährlich auf unsern automatischen Vierplatten-pressen erzeugt.

Hydraulisch-halbautomatische 1-, 2- und 4-Plattenpressen für Wand- und Fussbodenplatten; garantierte Tagesleistung: **6 bis 8000 einwandfreie Normalplatten.**

Hydraulische Univers.-Plattenpressen für 1, 2 und 4 bunte und einfarbige aufgesiebte Normalplatten; garant. Tagesleistung: **Bis zu 6000 einwandfreie Normalplatten,** bei 6 und mehr Farben.

Hydraulisch-halbautomatische Einlagen- u. Mosaikpressen; garantierte Tagesleistung: Bis zu 300 000 einwandfreie Mosaiken.

Hydraulische Keramit-Pflasterstein- und Magnesitsteinpressen. Grösste Leistungsfähigkeit!



Hydraulische Presspumpwerke. Hydraulische Kapselpressen.
Hydraulische Accumulatoren. Trocken-Kollergänge
mit selbsttätiger Absiebung, in 12 verschiedenen Größen, für Tagesleistungen bis 100000 kg.
Komplette Anlagen für Fussboden- und Wandplatten-Fabriken.
Hartzerkleinerungs-Anlagen.
Steinbrecher ✣ Walzenmühlen ✣ Desintegratoren ✣ Brechwalzwerke.
Ziegeleimaschinen.

Egerländer Tonwerke

Gesellschaft m. b. H.

Eger (Böhmen)

Umfangreicher Edelton- und Kaolin-Bergbaubesitz mit mächtigsten Lagerungen im Bezirke Wildstein.

Produktion:

Erstklassiger, **weißbrennender,** plastischer

Egerländer

Porzellan- und Steingut-Masseton

erprobt bestgeeignet für feinkeramische Guß- und Stanzartikel (Isolatoren), Wandfliesen etc. (S. K. 36)

Hochplastischer, tonerdereicher feuerfester

Ia Bindeton, Hafen- : ton und Blauton :

für die Glas-, Schamotte- :: und Hütten-Industrie. ::

Weißer **Ia Kaolinton** sandfrei.

Vorzügl. basischer **Schamotteton** (bis S. K. 36).

Ia Kapselton, Rohkaolin, Mosaikplattentone.

Eigene Schleppbahn zur :: :: Verladestation :: ::

Langdauernde Lieferfähigkeit :: :: grosser Mengen. :: ::

Fr. Reinhard Junghanns

Bad Lausick, Sa.

Ton- und Kaolin-Bergbau

Feuerfesten Fett-Ton, Rohkaolin, Findlings-Quarzit, Quarzsand, Kapselscherben für die Schamotte- und : : Dinasfabrikation : :

Weissbrennenden Fett-Ton und Rohkaolin für Steingut-, Wandplatten-, Öfen-, Kochgeschirr- und Porzellan- : : : : fabriken : : : :

Feinsteinzeugton für weissgraue Mosaikplatten, chemische Gefässe, Stein- : : zeuggeschirr usw. : :

Feinstgeschlämmten, weissbrennenden Kaolin (Porzellanerde) für Porzellan, Steingut, Wandplatten usw.

Fett-Ton und Rohkaolin für die Kapselfabrikation.

Hallesche Ton- u. Kaolin-Werke, G. m. b. H.

Leffin b. Halle a. d. Saale.

Vorteilhafteste Bezugsquelle für

fst. geschl. Halleschen Kaolin

Ia Rohkaolin

aus besten hiesigen Lagern

fst. Halleschen Kapsel- u. Retortenton

besten Masse-, Beguss- u. fetten weissbr.

Steingutton

hochfeuerfesten Ton für Chamotte

Quarz- u. Schliffsand.

Bahn- und Wasserverladung.

Emil Bäurich

Bad Lausick, Sa.

liefert

Weissbrennenden Steingutton u. Rohkaolin
Hochfeuerfeste Kapselerde, Schamotte
und Bindetone
Hellgrausinternden Ton für Feinsteinzeug (Mosaik)
Fetten Steinzeugton, rotbrennenden Plattenton
Kupolofenkaolin ❊ Geschlämmtes Kaolin.

Otto Baer

: Bäckerweg 23 : Frankfurt a. M. Tel. Hansa 6265

Telegramm-Adresse: Otto Baer Frankfurtmain.

Hochfeuerfeste und feuerfeste
weiss- und rotbrennende Tone
in Schollen und gemahlen

Schamotte in Stücken und gemahlen

Kaolin, Rohkaolin, Kaolinklebsand

Ia Findlingsquarzit

Spezialität:

Ia plastischer hochrotbrennender Platten- und Engobe-Ton.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 070434680